Verhalten von Ammoniak gegen Metallhydroxyde in Gegenwart schwacher Säuren.

Heinrich Hiendlmaier.

1907

Verhalten von Ammoniak gegen Metallhydroxyde in Gegenwart schwacher Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Heinrich Hiendlmaier

aus München

am 11. Januar 1907.

München 1907.

E. Mühlthaler's Buch- und Kunstdruckerei A.G.

Meinen lieben Eltern

in aufrichtiger Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 9

Experimenteller Teil:

1. Beschreibung der Körper aus Metallhydroxyden und Ammonsalzen schwacher Säuren bei Gegenwart von Ammoniak 17

2. Ammoniakalisches Berlinerblau von Monthiers 26

3. Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf Mischungen von Ferrochlorid und Blausäure in wässeriger Lösung 28

4. Versuche aus Chromoxyden und Ammoniak in Gegenwart von Hydroperoxyd Chromammine darzustellen

   a) Chromtetroxydtriammin 31
   b) Sauerstoffreiche Ammoniakperchromate 41
   c) Pyridinperchromat 52

5 Einwirkung von Kaliumsuperoxyd auf metallisches Nickel und auf Kobaltoxyd 56

Einleitung.

Die Einwirkung von Ammoniak auf wässerige Metallsalzlösungen führt entweder unter Bildung von Ammonsalz zur Abscheidung von Metallhydroxyd oder zur Vereinigung von Ammoniakmolekülen mit dem Metallsalz, deren Produkte, die Metallammoniake, in letzter Zeit namentlich von Werner[1]) und seinen Schülern sowie von K. A. Hofmann[2]) und Sand[3]) eingehend untersucht wurden. — Diese Arbeiten führten als wesentlichstes Ergebnis zu dem Schluss, dass Ammoniak in direkte Bindung zu Schwermetallatomen treten und dadurch die Säurereste teilweise oder ganz aus der nächsten Umgebung des Zentralatoms verdrängen kann. Dieser Vorgang hängt zunächst ab von der Art des Metalls; denn Salze wie Thallium, Zinn, Blei, Wismut, Uran, Mangan, Eisen verbinden sich in wässeriger Lösung nicht mit Ammoniak, sondern scheiden, nur mehr oder minder weitgehend, Metallhydroxyd aus. Dagegen sind die Salze von Kupfer, Silber, Zink, Kadmium, Quecksilber, Chrom, Kobalt, Nickel und Platinmetallen imstande, sich mit Ammoniak zu Körpern vom allgemeinen Typus $Me(NH_3)_n X_m$ zu vereinigen.

Die Frage nun, ob hiebei auch die spezielle Natur der mit X bezeichneten Säuregruppen eine Rolle spielt, ist bisher noch nicht systematisch bearbeitet worden; man weiss nur bestimmt,

[1]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

[2]) Zeitschrift für anorganische Chemie: **11** 379, **10** 262, **14** 263, **16** 377, Berichte: **34** 3855, **36** 1149,

[3]) Berichte: **36** 1436, 2084.

dass in den extremsten Fällen — nämlich bei den nicht dissoziirbaren Sulfiden — die Addierbarkeit von Ammoniak verloren gegangen ist.

Die vorliegende Arbeit soll nun Beiträge liefern zur Kenntnis des Einflusses, den die Reste schwacher Säuren auf die Bildung von Metallammoniaken ausüben oder den Ammoniak auf die Bindung solcher Reste an Metalle äussert.

Als Vertreter dieser Klasse von Säuren wählte ich Kohlensäure, Borsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Blausäure. Auch Hydroperoxyd wurde in diese Versuche einbezogen, da dieses gegen manche Hydroxyde z. B. von Baryum, Zirkonium, Thorium säureähnliche Wirkung ausübt. In der Tat gelang die Isolierung einer Reihe charakteristischer Ammine $Cr\,O_4\,Am_x$, in denen der Hydroperoxydrest O_2 gewissermassen als Säuregruppe auftritt. Die nähere Untersuchung dieses Teiles führte dann einerseits zur Darstellung von Salzen der Überchromsäure, andererseits zur Gewinnung von Nickelioxyd und einer analogen Kobaltverbindung. —

Orientierende Übersicht über die wesentlichsten Resultate.

1. Aus reinen, frisch gefällten Metallhydroxyden und den Ammonsalzen schwacher Säuren in Gegenwart von freiem Ammoniak erhielt ich die schön krystallisierten Verbindungen:

$$Cu\,.\,2NH_3\,.\,CO_3\,;$$
$$Cu\,.\,2NH_3\,.\,(HCO_2)_2\,;\ Cu\,.\,2NH_3\,.\,(CH_3\,CO_2)_2\,.\,2H_2O\,;$$

deren Zusammensetzung einen bemerkenswerten Unterschied aufweist gegenüber den Kupriamminen mit starken Säuren:

$$Cu\,(NH_3)_4\,.\,H_2O\,.\,SO_4\,;$$
$$Cu\,(NH_3)_4\,(NO_3)_2\,;\ Cu\,(NH_3)_4\,.\,H_2O\,.\,Cl_2\,;\ Cu\,(NH_3)_6\,Cl_2\,—$$

insofern nämlich als der Ammoniakgehalt in den Kuprisalzen schwacher Säuren die Zahl von zwei Molekülen nicht übersteigt, auch wenn man, wie bei meinen Versuchen, Ammoniak in grossem Überschuss anwendet. Zwischen der Stärke der Säure und der Anzahl aufzunehmender Ammoniakmoleküle besteht demnach in diesen Fällen umgekehrte Proportionalität.

Die Ammoniakborate von Schwermetallen sind wesentlich komplizierterer Zusammensetzung. Im Anschluss an frühere Versuche von K. A. Hofmann und Huppertsberg[1]) wurden in völlig reinem Zustande erhalten.: Tetraaquotetramminkupritetraborat: $CuO . 4NH_3 . 4H_2O . B_4O_6$ und ein sehr wasserreiches Enneammin: $NiO . 9NH_3 . 16H_2O . 6B_2O_3$.

Der auffallend hohe Ammoniakgehalt dieser Verbindungen scheint dem soeben geäusserten Satz zu widersprechen; aber hier sind die Ammoniakmoleküle so locker gebunden, dass sie nach Art von lockerem Krystallwasser entweichen und schon durch reines Wasser unter Abscheidung von ammoniakfreien Niederschlägen fortgenommen werden, so dass die Existenz von Metallammoniakkernen im Sinne der bekannten Ammine $Cu(NH_3)_4 . H_2O . SO_4$ oder $Ni(NH_3)_6 . Br_2$ nicht anzunehmen ist, und man schliessen kann, dass Borsäure die Bildung von Metallammoniakkomplexen verhindert.

2. Besonderes Interesse bot für mich die Untersuchung der Reaktionen zwischen Eisensalzen und Cyanwasserstoff resp. Ferrocyanwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak, da die Bildung von Ammoniak-Cyankomplexen z. B. $fe\,Cy_3\,(NH_3)_3$ zu erwarten stand, besonders im Hinblicke auf die Arbeiten von K. A. Hofmann[2]), der aus Nitroprussidnatrium und Ammoniak das charakteristische Ammin $(fe\,Cy_5\,NH_3)\,Na_3$ erhalten hat.

Allerdings gelang mir die Darstellung ammoniakreicherer Verbindungen nicht, aber ich konnte nachweisen, dass die Gegenwart von Ammoniak für die Reaktion zwischen Ferrosalz und Ferrocyankalium dirigierenden Einfluss übt.

Während nämlich nach K. A. Hofmann und F. Resenschek aus Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrosulfat (1 Mol.) durch nachfolgende Oxydation an der Luft oder mittels Hydroperoxyd ein grünstichig blauer Körper $fe\,Cy_6\,fe^{III}K$ + Wasser entsteht, der zum Unterschiede von dem violettblauen isomeren altbekannten löslichen Blau $fe\,Cy_6\,fe^{III}K$ + Wasser [aus Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrisalz (1 Mol.)] in Oxalsäure sich nicht auflöst, erhält man aus Ferrocyankalium (1 Mol.) und einer Salmiak-Ammoniak-Ferrochloridlösung (1 Mol.) durch schliessliche Oxydation ein Blau von der Zusammensetzung $fe\,Cy_6\,fe^{III}NH_4$ + 1 H_2O,

[1]) Inauguraldissertation München 1902.

[2]) Zeitschrift für anorganische Chemie 10, 262.

das nicht durch einfachen Wechsel von Kalium gegen Ammonium aus einem der beiden vorhergehenden abgeleitet werden kann, sondern nach Farbe und Reaktionen (zumal seine relative Beständigkeit gegen Ammonoxalat) erhebliche Unterschiede aufweist. Es sei diese Substanz Monthiers Blau genannt, da ein französischer Chemiker dieses Namens [1]) ähnliche Versuche ausgeführt hat, allerdings ohne genügende Analysen und zutreffende Beschreibung des Körpers zu geben.

3. Bei der Reaktion zwischen Blausäure, Ferrochlorid und Ammoniak wirkt dieses lediglich säurebindend, ohne in die entstehenden Komplexe molekular einzutreten. Die bei verschiedenen Mengen Ammoniak ausfallenden Niederschläge wechseln nach schliesslicher Oxydation in ihrer Zusammensetzung zwischen den Grenzen $fe\,Cy_6\,fe^{III}H + H_2O$ und $fe\,Cy_6\,fe^{III}NH_4 + H_2O$; enthalten demnach allenfalls nur Ammonium- aber keine Ammoniakgruppen und stehen nach ihren Eigenschaften dem aus löslichem gewöhnlichen Blau $fe\,Cy_6\,fe^{III}K + H_2O$ durch Zusatz von Säure gebildetem sauren Salz $fe\,Cy_6\,fe^{III}H$ + Wasser sehr nahe.

Dasselbe gilt für die aus Ferrosalz und Blausäure in Gegenwart von Hydroxylamin gefällten Produkte, die nach der Oxydation gleichfalls der Formel $fe\,Cy_6\,fe\,H$ + Wasser entsprechen.

Sehr merkwürdig erscheint die Tatsache, dass reines Ferrosulfat oder Ferrochlorid mit reiner wässeriger Blausäure nicht reagiert, während die nach Zusatz geringer Mengen von Ammoniak oder Alkali entstandenen Niederschläge gegen verdünnte Säuren beständig sind und man demnach annehmen sollte, dass Blausäure wohl imstande wäre, aus dem Ferrosalz Schwefelsäure oder Salzsäure zu verdrängen und so direkt Ferrocyanür oder dessen Derivate zu liefern.

Sorgt man dafür, dass die eventuell frei werdenden Säuren gebunden werden können, z. B. durch Zusatz von Magnesitkrystallen zu der Blausäure-Ferrosulfatlösung oder durch Beimischung von Natriumacetat oder Pyridin, so bilden sich alsbald hellbräunlichgelbe, an der Luft bläuende Flocken eines Eisencyanides, das sogleich nach seiner Abscheidung von 10% iger Salzsäure nicht gelöst wird.

Diese Tatsachen führen zu dem Schlusse, dass die bisweilen als Eisencyanür bezeichneten, zuerst ausfallenden gelbbraunen

[1]) Monthiers Berzelius Jahresb. 27, 172.

Niederschläge nicht das primäre Produkt zwischen Cyan- und Eisenionen sein können, sonst müssten sie bei ihrer Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren aus Ferrosulfat und wässeriger Blausäure entstehen, sondern dass sie sekundärer Natur: nämlich Polymerisations- und Anlagerungsverbindungen von Eisencyanür und Blausäure sind, deren Bildung eine gewisse, wenn auch sehr geringe Zeitdauer erfordert. Nach den von mir analysierten Oxydationsprodukten von der Formel $fe\,Cy_6\,fe^{III}H$ darf man schliessen, dass die aus Ferrosalz und löslichem Cyanid ausfallende Substanz die Verbindung $fe\,Cy_6\,fe^{II}H_2$ ist, also das Produkt der sekundären Vereinigung von 2 Mol. primär entstandenem Eisencyanür $fe\,Cy_2$ mit 2 Mol. Blausäure vorstellt.

Das Eisencyanür $fe\,Cy_2$ selbst kann also nur eine lösliche, durch Säuren, selbst Essigsäure leicht zersetzliche Verbindung sein, die nur durch Komplexbildung Beständigkeit erlangt.

4. Mannigfaltige experimentelle Resultate lieferten die Versuche, aus Chromhydroxyd und Ammoniak in Gegenwart von Hydroperoxyd Ammine darzustellen. In erster Linie allerdings wirkt das Wasserstoffsuperoxyd oxydierend und bildet einfach Ammonchromat.

a) Aus diesem entstehen aber dann bei längerem Behandeln mit Ammoniak und Hydroperoxyd zwei eigentümliche Ammine von der Zusammensetzung $Cr\,O_4\,(NH_3)_3$, die vermutlich im Verhältnis von Raumisomerie zu einander stehen. Die eine, aus verdünnter Ammoniaklösung sich bildende Form, hat O. F. Wiede [1]) schon vor sieben Jahren aus der blauen ätherischen Überchromsäurelösung erhalten und er hat auch durch Überführung in das Salz $Cr\,O_4\,(CNK)_3$ nachgewiesen, dass ein Molekülkomplex und nicht ein Ammonsalz vorliegt. Bei Verwendung von Äthylendiamin an Stelle von Ammoniak erhielt ich ein sehr schön krystallisiertes Ammin $Cr\,O_4\,(C_2\,H_4[NH_2]_2)\,.\,2\,H_2O$. Selbst das umfangreiche Molekül des Hexamethylentetramins $C_6\,H_{12}\,N_4$ konnte an die $Cr\,O_4$ gruppe angelagert werden unter Bildung des gleichfalls ausgezeichnet krystallisierten Produktes $Cr\,O_4\,.\,C_6\,H_{12}\,N_4$.

[1]) Berichte 30 2178.

In Übereinstimmung mit A. Werner[1]) ist das Molekül CrO_4 im Sinne der Formel $O\overset{CrO_2}{\underset{O}{}}$ zu deuten, demnach als salzartiges Produkt von Hydroperoxyd mit Chromtrioxyd CrO_3, nach der Gleichung:

$$CrO_3 + H_2O_2 = CrO_4 + H_2O$$

aufzufassen.

b) Geht die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Chromoxyd-Ammoniak oder auf chromsaures Ammon unter dauernder Kühlung vor sich, so entstehen je nach den speziellen Bedingungen rotgelbe oktaedrische Krystalle $CrO_6(NH_4)_2$ oder $CrO_7(NH_4)_3$ und wahrscheinlich noch mehrere ähnlich zusammengesetzte sauerstoffreichere Produkte, die aber an der Luft oder im Trockenraum alle schnell zerfallen unter Hinterlassung von Ammonchromat.

c) Lässt man Ammonbichromat ohne freies Ammoniak auf Hydroperoxyd wirken, so bilden sich violettschwarze Krystalle eines Perchromatammonsalzes $CrO_5NH_4 + H_2O_2$, die ganz den Charakter der dunkelblauen Salze der Überchromsäure von Wiede[2]) zeigen.

Auch das von diesem Forscher beschriebene Pyridinsalz $CrO_5H \cdot C_5H_5N$[3]) ist nach meiner Erfahrung sehr leicht zugänglich ohne vorherige Darstellung der blauen Überchromsäureätherlösung, indem man einfach Chromsäure in wässerigem Pyridin löst und unter starker Kühlung Hydroperoxyd beifügt; die alsbald in Masse, auch aus verdünnten Lösungen, ausfallenden tiefblauen Krystalle sind sehr explosiv und zeigen die Erscheinung innerer Verbrennung in frappanter Weise.

Über die Oxydationsstufe des Chroms in den erwähnten Perchromaten wurde in Gemeinschaft mit K. A. Hofmann[4]) die Ansicht ausgesprochen, dass die rotgelben bis braunen Verbindungen sechswertiges Chrom, die unter c) stehenden siebenwertiges Chrom enthielten, eine Anschauung, gegen die Riesenfeld auf Grund der

[1]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie
[2]) Berichte **31** 516.
[3]) Berichte **30** 2178.
[4]) Berichte **37** 1663.

von ihm erhaltenen Perchromate CrO_8K_3 und CrO_8Na_3 [1]) protestierte. Eine Entscheidung darüber ist gegenwärtig unmöglich, weil die Grundlage für alle Erörterungen dieser Art schwankend gemacht wurde. W. Manchot [2]) behauptet nämlich, dass für das Chromsäureanhydrid, von dem sich ja schliesslich alle Perchromate ableiten, die bisher allgemein gültige Formel $Cr\begin{matrix}=O\\=O\\=O\end{matrix}$ mit sechswertigem Chrom nicht mehr haltbar sei und in $O=Cr\begin{matrix}-O\\|\\-O,\end{matrix}$ also zugunsten von vierwertigem Chrom umgeändert werden müsse. Eine Nachprüfung oder Kontrolle der von Manchot mitgeteilten Versuche lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, die bezweckte, nur den Einfluss von Ammoniak auf die Bildung von Hydroperoxyd Chromverbindungen zu konstatieren.

5. Im direkten Anschluss an die Versuche, Perchromate ohne Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd darzustellen, sollte die Einwirkung von Kaliumperoxyd auf Kaliumchromat untersucht werden. Hiebei ergab sich die Schwierigkeit, reines Kaliumperoxyd K_2O_4 zu beschaffen, insofern als das an der Luft verbrennende Metall alle Gerätschaften aus Porzellan oder Metall stark angriff und dadurch das Präparat verunreinigt wurde. Nur Silberblech erwies sich schliesslich genügend widerstandsfähig, um darauf ein annähernd brauchbares Material von Peroxyd darzustellen.

Mit Kaliumchromatlösung reagierte das Kaliumperoxyd auch unter starker Kühlung nur unter Bildung von Kalilauge und Sauerstoff ohne das Chromat zu verändern.

Beim Abbrennen von Kalium auf reinem Nickelblech zeigten sich in der Schmelze prächtig schwarze Prismen und Nadeln, die als ein Kaliumnikelosalz von Nickelioxyd $NiO_2 \cdot NiO \cdot K_2O$ erkannt wurden. Dieser Körper ist entstanden zu denken durch Vereinigung von Kaliumsuperoxyd mit dem als Unterlage dienenden Nickelmetall nach der Gleichung: $2\,Ni + K_2O_4 = Ni_2O_4K_2$. Die Reaktion repräsentiert einen einfachen Fall der Sauerstoff-

[1]) Berichte **38** 1885.

[2]) Berichte **39** 1352 . 3512.

übertragung von dem autoxydablen Kalium auf das als Akzeptor dienende Nickel. — Unter der Einwirkung von Wasserdampf bei Zimmertemperatur wird das Kaliumoxyd hydrolytisch abgespalten, ohne dass Sauerstoff austritt; das Hydrat $Ni_2 O_4 \cdot 2 H_2 O$ zeigt noch die gleiche Gestaltung wie das Kaliumsalz, woraus zu schliessen ist, dass $1 K_2 O$ durch $2 H_2 O$ ohne bedeutende Volumänderung ersetzt werden kann, was ja auch im Hinblick auf die geringe Differenz der Molekularvolumina ($K_2 O = 35$ und $2 H_2 O = 39$) möglich erscheint.

Gegen Platin und Gold verhält sich brennendes Kalium als ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel, indem selbst dicke Bleche fast momentan unter Bildung von Platinat resp. Aurat gelöst werden. Eisen und Kupfer oxydieren sich in Berührung mit frisch entstandenem Kaliumperoxyd sehr stark, ohne dass jedoch krystallisierte Produkte zu erhalten waren. —

Experimenteller Teil.

I. Beschreibung der Körper aus Metallhydroxyden und Ammonsalzen schwacher Säuren bei Gegenwart von Ammoniak.

Kupferammonkarbonat.

40 gr Kupferhydroxydpaste[1]) wurden mit 200 gr einer 10%igen Ammonkarbonatlösung stehen gelassen. Nach acht Tagen wurde das Filtrat mit absolutem Alkohol versetzt, bis eben eine bleibende Trübung entstand und hernach in Eis gebracht. Alsbald begann die Ausscheidung von Krystallen, die sich unter dem Mikroskope als längliche, sehr dünne Rechtecke erwiesen mit rundlich abgestumpften Ecken. Ferner zeigen sie parallele Auslöschung und Dichroismus, die Schwingungen parallel der langen Kante sind dunkelblau, senkrecht dazu lichtblau.

Die Kupferbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit Salpetersäure zur Trockene verdampft wurde, bis zur Gewichtskonstanz geglüht und das Oxyd gewogen wurde. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung ermittelt, Ammoniak durch Behandeln der Substanz mit Lauge, überdestillieren in N. Salzsäure und Rücktitration mit N. Lauge.

[1]) Das Kupferhydroxyd wurde durch Fällen einer konzentrierten Kupfersulfatlösung mit Lauge erhalten, und Auswaschen des Niederschlages mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur bis das Waschwasser keine Sulfatreaktion mehr gab.

0,1014 g Sbstz.	0,0496 CuO
0,1027 g Sbstz.	0,0500 CuO
0,2205 g Sbstz.	0,0659 CO_2 u. 0,0768 H_2O
0,1799 g Sbstz.	0,0557 CO_2 u. 0,0652 H_2O
0,2416 g Sbstz.	0,0705 CO_2
0,1881 g Sbstz.	0,04097 NH_3
0,1337 g Sbstz.	0,02907 NH_3.

Die Analysen ergaben die Zusammensetzung:

$$Cu \cdot 2\,NH_3 \cdot CO_3$$

berechnet	gefunden
CuO 50,41%	48,91%—48,68%
C 7,61%	8,14%—8,39%—7,94%
NH_3 21,58%	21,78%—21,74%
H 3,81%	3,85%—4,00%.

Kupferammonformiat.

40 gr Kupferhydroxydpaste wurden auf dem Wasserbade in 45 gr zirka 25% iger Ameisensäure gelöst. Zu dem blaugrünen Filtrat brachte ich nun konzentriertes Ammoniakwasser, wobei sich die Flüssigkeit tief blau färbte. Die Lösung liess ich im Vakuum über Schwefelsäure stehen bis sich nach längerer Zeit intensiv blaue Krystalle ausschieden. Unter dem Mikroskope zeigten sie sich als parallele Verwachsungen von nadeligen Krystallen, die daher keine Auslöschung aufwiesen.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in der bekannten Weise ermittelt, ebenso Ammoniak. Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0,1062 g Sbstz.	0,0452 CuO
0,3068 g Sbstz.	0,1485 CO_2 u. 0,1227 H_2O
0,1615 g Sbstz.	0,03009 NH_3
0,1491 g Sbstz.	0,02805 NH_3.

Die Analysen ergaben die Formel:

$$Cu \cdot 2\,NH_3 \cdot (HCO_2)_2$$

	berechnet	gefunden
Cu	33,95%	33,99%
C	12,83%	13,20%
NH_3	18,18%	18,63%—18,81%
H	4,28%	4,43%.

Kupferammonacetat.

Dasselbe wurde erhalten, indem ich 40 gr Kupferhydroxydpaste mit einer Lösung von 10 gr Ammonacetat in 200 ccm 10%igem Ammoniakwasser längere Zeit in Berührung liess. Das Filtrat wurde in einer Ammoniakatmosphäre d. h. über Natronkalk, Ätzkali und Salmiak zur Krystallisation gebracht.

Die tiefblauen oktaedrischen Krystalle verwittern äusserst leicht. Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht, bis zur Gewichtskonstanz geglüht und das Oxyd zur Wägung gebracht.

Ammoniak wurde durch Lauge in Freiheit gesetzt, überdestilliert und auf titrimetrischem Wege ermittelt.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in der bekannten Weise bestimmt.

Die Analyse führte zur Formel:

$$Cu(NH_3)_2(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O.$$

0,2346 g Sbstz.	0,0737 CuO
0,1873 g Sbstz.	0,1300 CO_2 u. 0,1162 H_2O
0,2380 g Sbstz.	0,03332 NH_3

	berechnet	gefunden
Cu	25,24 %	25,06 %
C	19,08 %	18,90 %
H	6,36 %	6,88 %
NH_3	13,51 %	14,00 %.

Dieses Salz ist schon von Schiff[1]) erhalten und kurz beschrieben worden. Das von mir auf anderem Wege dargestellte Acetat weist dieselbe Zusammensetzung auf.

[1]) Liebigs Annalen **123** 43.

Die Substanz löst sich in ganz wenig Wasser mit tiefblauer Farbe auf. Verdünnt man die erhaltene Lösung, so gesteht sie zu einer hellblauen Gallerte, welche sich mit der Zeit in ein feines Pulver verwandelt. Dasselbe dürfte basisches Kupferacetat vorstellen, da die überstehende, noch stark blau gefärbte Lösung freies Ammoniak enthält.

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dass ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Kupriamminen mit starken Säuren und denen mit schwachen Säuren besteht, insofern nämlich als der Ammoniakgehalt in den beschriebenen Verbindungen die Zahl von zwei Molekülen nicht übersteigt, auch wenn man Ammoniak in grossem Überschuss anwendet. In den Kupriamminen mit starken Säuren trifft man meist auf 1 Atom Kupfer 4 Mol. Ammoniak, im Maximum sogar 6 z. B.

$Cu(NH_3)_4 \cdot H_2O \cdot SO_4$ — $Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$ —

$Cu(NH_3)_4 \cdot H_2O \cdot Cl_2$ — $Cu(NH_3)_6Cl_2$.

Tetraaquotetramminkupritetraborat.

Kupferhydroxydpaste liess ich längere Zeit mit circa 10%igem Ammoniakwasser stehen. Zum Filtrate gab ich Borsäure hinzu. Nach einiger Zeit schieden sich violettblaue Krystalle aus, die auf Thon in einer Ammoniakatmosphäre, d. h. in einem Exsiccator, der Ätzkali, Natronkalk und Salmiak enthielt, getrocknet wurden. Der Überschuss von Borsäure wurde durch wiederholtes Waschen mit 10%igem Ammoniakwasser entfernt.

So erhielt ich flache prismatische Krystalle mit Andeutung von Endflächen und einer Auslöschungsschiefe von circa 12°; dichroitisch, die Schwingungen parallel der langen Prismenkante waren von schwach lavendelblauer Farbe, senkrecht dazu violett.

Von Interesse ist das Verhalten des Körpers gegen Wasser. Während er sich in ammoniakalischem Wasser glatt löst, wird er von reinem Wasser zersetzt. Schon in der Kälte scheiden sich nach wenigen Minuten blaugrüne Flocken ab, während Ammoniak entweicht und die Lösung, die bei längerem Kochen farblos wird, freie Borsäure enthält. Kocht man den Niederschlag wiederholt mit reinem Wasser aus, so erhält man schliesslich von Borsäure freies Kupferoxyd. Das Salz erleidet beim Liegen an der Luft Zersetzung, es verliert Ammoniak und aus diesem

Grunde ist es durchaus nötig, die Krystalle in einer Ammoniakatmosphäre zu trocknen.

Was die Analysen betrifft, so wurde Ammoniak in der bekannten Weise durch Lauge in Freiheit gesetzt, überdestilliert in N·Salzsäure und mit N·Lauge der Überschuss von Säure zurücktitriert. Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und in die erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach vollständiger Fällung wurde rasch abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem noch etwas Salzsäure zugesetzt war, gut ausgewaschen und schliesslich nach Glühen an der Luft Kupferoxyd gewogen.

Zur Bestimmung der Borsäure wurde Calciumoxyd im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz auf hellste Rotglut erhitzt, dann das Salz hinzugegeben, vermittels eines Platindrahtes mit dem Kalk verrührt, die Mischung schwach angefeuchtet und wieder bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Gewichtszunahme des Tiegels, vermindert um die der angewandten Substanz entsprechende Menge Kupferoxyd, die in einem anderen Teil durch Fällung als Schwefelkupfer bestimmt, ergibt den Gehalt an Borsäureanhydrid.

0,1731 g Sbstz.	0,03298 NH_3
0,1562 g Sbstz.	0,02975 NH_3
0,1724 g Sbstz.	0,0382 CuO
0,1586 g Sbstz.	0,0350 CuO
0,1219 g Sbstz.	0,0270 CuO
0,1494 g Sbstz.	0,0910 CuO + B_2O_3
0,1686 g Sbstz.	0,1028 CuO + B_2O_3
0,1216 g Sbstz.	0,0730 CuO + B_2O_3.

Nach der Analyse hat die Substanz die Zusammensetzung:

$$CuO \cdot 4\,NH_3 \cdot 4\,H_2O \cdot B_4O_6$$

berechnet		gefunden
CuO	22,11%	22,15%—22,06%—22,14%
NH_3	18,91%	19,05%—19,04%
B_2O_3	38.94%	38,77%—38,83%—37,89%
H_2O	20,02%.	

Nickelammonborat.

10 gr Nickelhydroxydpaste[1]) wurden mit 10%igem Ammoniakwasser 50 ccm und 50 gr einer mit Borsäure gesättigten 10%igen Ammoniakflüssigkeit einige Tage stehen gelassen.

Zu dem blauen Filtrat wurde unter Eiskühlung absoluter Alkohol gebracht bis zur bleibenden Trübung. Nachdem das Gemisch einige Tage im Eiskasten gestanden, wurden die hellblauen Krystalle abgesaugt und auf Thon in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet.

Die derben an den Ecken zugespitzten Prismen sind doppelbrechend mit starken Polarisationsfarben; im durchfallenden Lichte schwach grau, im auffallenden bläulich.

Zur Nickelbestimmung wurde das Salz in schwach essigsaurer Lösung mit farblosem Schwefelammon versetzt, nochmals etwas Essigsäure zugegeben und nach dem Absetzen filtriert. Der Niederschlag wurde mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem Essigsäure und essigsaures Natron beigemengt war, gut ausgewaschen und schliesslich bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die Ammoniak- und die Borsäurebestimmung geschahen auf die schon vorhin angegebene Weise.

0,3318 g Sbstz.	0,0266 NiO
0,2343 g Sbstz.	0,0187 NiO
0,2746 g Sbstz.	0,0224 NiO
0,1882 g Sbstz.	0,02975 NH_3
0,2002 g Sbstz.	0,03213 NH_3
0,2312 g Sbstz.	0,03706 NH_3
0,2133 g Sbstz.	0,1146 NiO + B_2O_3
0,3051 g Sbstz.	0,1620 NiO + B_2O_3
0,2165 g Sbstz.	0,1170 NiO + B_2O_3.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$NiO \cdot 9\,NH_3 \cdot 16\,H_2O \cdot 6\,B_2O_3$$

	berechnet	gefunden
NiO	7,98%	8,01% — 7,98% — 8,15%
NH_3	16,35%	15,80% — 16,04% — 16,02%
B_2O_3	44,88%	45,71% — 45,08% — 46,03%
H_2O	30,77%	

[1]) Konzentrierte Nickelsulfatlösung wurde mit Lauge gefällt und das Hydroxyd gut ausgewaschen.

Was das Verhalten der Krystalle gegen Wasser betrifft, so zersetzen sie sich unter Abscheidung eines grünlich weissen Niederschlages, wobei Ammoniak entweicht; die Flüssigkeit wird farblos und enthält freie Borsäure. Beim wiederholten Auskochen mit Wasser hinterbleibt grünes Nickelhydroxyd, das keine Spur Borsäure mehr enthält. In ammoniakalischem Wasser löst sich das Salz ohne Zersetzung und kann aus dieser Lösung durch Alkohol wieder gefällt werden.

Die eben beschriebenen Verbindungen scheinen eine Ausnahme zu machen von der aufgestellten Behauptung, dass der Ammoniakgehalt in den Amminen mit schwachen Säuren die Zahl von zwei Molekülen nicht übersteigt; denn in diesen beiden Salzen finden wir einen auffallend hohen Ammoniakgehalt.

Da die Substanzen aber schon durch Liegen an der Luft sich unter Ammoniakabgabe zersetzen und durch Wasser, unter Abscheidung von ammoniakfreien Niederschlägen, zerlegt werden, muss man annehmen, dass die Ammoniakmoleküle sehr locker gebunden sind, also nicht die Rolle von Komplexkomponenten spielen. Daher darf man auch nicht auf die Existenz von Metallammoniakkernen schliessen, sondern muss im Gegenteil annehmen, dass Borsäure die Bildung von diesen Komplexen verhindert.

Reaktionen zwischen Eisensalzen und Cyanwasserstoff resp. Ferrocyanwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak.

Als Hauptergebnis der bisherigen Arbeiten K. A. Hofmanns[1]) auf dem Gebiete der Eisencyanverbindungen mag der Nachweis gelten, dass alle bisher bekannten blauen Eisencyanide als Ursache ihrer Farbe mindestens zwei verschiedenwertige Eisenatome im selben Molekül enthalten. Warum die Anwesenheit von zwei verschiedenen Oxydationsstufen eines Elementes im Molekül hier und auch in vielen anderen Fällen charakteristisch farbgebend wirken kann, deutet der genannte Forscher dahin, dass den als Valenzen wirkenden Elektronen infolge der Möglichkeit einer Verschiebung von einem zum anderen Atom desselben Elementes eine die Lichtabsorption bedingende oscillatorische Beweglichkeit verliehen wird.

[1]) Liebigs Annalen **337** 1, **340** 267, **342** 364.

Wenn nun auf Grund solcher Vorstellungen zugegeben wird, dass in den als Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure erkannten blauen Cyaniden unter der Einwirkung des Lichtes ein Wechsel der Valenz im Sinne der Gleichung $[fe^{II}\,Cy_6]\,fe^{III}\,K \rightleftarrows [fe^{III}\,Cy_6]\,fe^{II}\,K$ vorübergehend eintritt, so entspricht doch nach den Untersuchungen K. A. Hofmanns der Ausgangs- und Ruhepunkt solcher Oscillationen der Konfiguration $[fe^{II}\,Cy_6]\,fe^{III}\,K$.

Da sich in der Literatur nur wenige und zum Teil sehr widersprechende Angaben finden über die Existenz von Eisencyanür und Eisencyanid, so schien es geboten, nähere Untersuchungen vorzunehmen.

Für Eisencyanid allerdings liegt der Sachverhalt insofern einfach, als nach Fresenius [1]) und Haidlen durch Einwirkung von Cyankalium auf gelöste Ferrisalze nur Eisenhydroxyd entsteht und demnach Ferricyanid, falls es vorübergehend entstehen sollte, vollkommen hydrolysierbar ist.

Über Eisencyanür jedoch sind positive Angaben gemacht worden, die es begreiflich erscheinen lassen, dass in anorganischen und analytischen Lehrbüchern mit der Existenz dieses einfachsten Gliedes der Eisencyanverbindungen gerechnet wird.

Zur Darstellung von Eisencyanür fällten Frescenius [2]) und Städeler [3]) Ferrosulfatlösungen mit Cyankalium in wechselnden Verhältnissen, erhielten aber stets kaliumhaltige Niederschläge von der annähernden Zusammensetzung $fe_2\,(CN)_5\,K$, die sich an der Luft bläuten.

Auch nach meinen Versuchen gelingt es nicht, auf diesem Wege Eisencyanür zu fassen. Die durch Abfiltrieren und nachfolgende Oxydation mit neutralem Hydroperoxyd erhaltenen blauen Stoffe sind ebenso wie die aus Ferrosalz und Blausäure durch Alkali, Ammoniak oder Hydroxylamin erzielten und nachträglich oxydierten Fällungen Derivate des Ferrocyanwasserstoffs, unter denen die Verbindungen $fe\,Cy_6\,fe^{III}\,H + 2\,H_2O$ und $fe\,Cy_6\,fe^{III}\,NH_4 + 1{,}5\,H_2O$ näher untersucht wurden.

Zweifellos polymerisiert sich das im ersten Reaktionsmomente entstehende Eisencyanür sofort und lagert Blausäure oder Cyanalkalimoleküle an nach dem Schema $feCy_2 \cdot feCy_2 \cdot Cy_2\,Me_2$ woraus

[1]) Liebigs Annalen **43** 133.
[2]) Liebigs Annalen **106** 210.
[3]) Liebigs Annalen **151** 1.

durch Umlagerung und Oxydation Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs $feCy_6\, fe^{III}\, Me$ hervorgehen.

Auf Grund der folgenden Tatsachen lässt sich dann noch weiter schliessen, dass das hypothetische einfache Eisencyanür im Wasser löslich ist und durch Säuren, auch durch Essigsäure leicht in Ferrosalz und Cyanwasserstoff gespalten wird.

Reine 5% ige wässerige Blausäure fällt nämlich aus der nur schwach sauren Ferrosulfat- oder Ferrochloridlösung wie auch einer 3% freier Essigsäure haltenden Ferroazetatlösung keinen Niederschlag, zeigt auch sonst keine sichtbare Einwirkung. Entweder handelt es sich hier um einen Übersättigungszustand oder um eine Verhinderung durch die Mineralsäure resp. Essigsäure. Erstere Annahme trifft nicht zu; denn die Beifügung des mit Hilfe von Alkali gefällten vermeintlichen Eisencyanürs bewirkt keine Ausscheidung.

Wohl aber ist die Anwesenheit von Säure d. h. von Wasserstoffionen schuld an dem Ausbleiben der Reaktion, da man durch Einlegen von Magnesitstückchen bald das Eintreten einer allmählich fortschreitenden Fällung herbeiführen kann. Das so oder durch Zusatz von Alkali abgeschiedene vermeintliche Eisencyanür ist aber in weit stärkeren Säurekonzentrationen als den hier in Frage kommenden unlöslich und unzersetzbar, müsste sich also unter den hier gegebenen Bedingungen bilden und ausscheiden können, wenn ihm nicht eine lösliche und durch Säuren zersetzbare erste Reaktionsphase vorausginge. Diese kann aber nach den einfachen stöchiometrischen Grundsätzen nur das Eisencyanür sein, dessen primäres Auftreten ja auch aus der Zusammensetzung der schliesslich fassbaren vorhin erwähnten Fällungen zu schliessen ist.

2. Das ammoniakalische Berlinerblau von Monthiers.

Dieses Blau von der unwahrscheinlichen Zusammensetzung $(fe_2)_2\,(fe\,(CN)_6)_3 + 6\,NH_3 + 9\,H_2O$ beschrieb Monthiers [1]) als blauviolettes, in weinsaurem Ammon unlösliches Pulver, das auch bei 160° kein Ammoniak abgibt. Es entsteht durch Oxydation des weissen, aus ammoniakalischer Lösung von Ferrochlorid und Ferrocyankalium gefällten Niederschlages an der Luft und Entfernung des gleichzeitig gebildeten Eisenhydroxydes durch Digestion mit weinsaurem Ammon.

Ich erhielt auf folgendem Wege ein einheitliches Präparat: 95 gr Ferrocyankalium, 50 gr Salmiak und 100 ccm konzentriertes Ammoniak wurden in 1,5 Liter Wasser gelöst, filtriert und hiezu eine gleichfalls filtrierte Lösung von 10 gr Blumendraht in 150 ccm 20%iger Salzsäure allmählich unter Umrühren gefügt, wobei schliesslich Ammoniak im Überschuss blieb. Die abfiltrierte und mit Wasser ausgewaschene grünliche Fällung färbte sich beim Behandeln mit überschüssigem, reinem 1%igen säurefreien Hydroperoxyd intensiv emailleblau. Zur Entfernung von eventuell beigemengtem Eisenhydroxyd wurde mit verdünnter Lösung von neutralem Ammontartrat extrahiert, das Blau durch Zusatz von Salmiak zum Absitzen gebracht und durch wiederholtes Waschen mit 2%iger Salmiaklösung und schliesslich mit 70%igem Sprit gereinigt. Nach langem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd entsprach die Zusammensetzung der Formel:

$$fe\,C_6\,N_6\,fe\,NH_4 + 1H_2O$$

0,2303 g Sbstz. 0,1214 fe_2O_3 u. 0,0034 SO_4K_2
0,2157 g Sbstz. 0,1136 fe_2O_3
0,1451 g Sbstz. 41,8 ccm N bei 14° u. 726 mm
0,1585 g Sbstz. 45,8 ccm N bei 15° u. 726 mm
0,1982 g Sbstz. 0,1684 CO_2 u. 0,0510 H_2O
0,2264 g Sbstz. 0,1916 CO_2 u. 0,0542 H_2O
0,2075 g Sbstz. beim Destillieren mit Lauge = 0,01224 NH_3.

[1]) Berzelius Jahresbericht 27, 172.

Berechnet für $fe_2C_6N_6NH_4 + 1H_2O$		gefunden
fe	36,84 %	36,86 — 36,85
N	32,24 %	32,35 — 32,30
C	23,68 %	23,17 — 23,08
H	1,97 %	2,82 — 2,65
NH_3	5,60 %	5,89.

Zur Eisenbestimmung wurde die Substanz vorsichtig in einer Platinschale verglüht, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und nach dem Oxydieren mit Salpetersäure das Eisen mit Ammoniak zur Fällung gebracht.

Verbrennung und Stickstoffbestimmung (Dumas) wurden in der bekannten Weise durchgeführt: Das Blau wurde mit Kaliumdichromat und Bleichromat im Schiffchen gemengt.

Unter dem Mikroskop erscheint dies Präparat als tiefblaues feinblättriges Pulver. Wasser löst mit blauer Farbe und emailleblauem Reflex, desgleichen Oxalsäure. Ammonoxalat wirkt auf die wässerige Lösung sogleich ausflockend. 4%iges Ammoniakwasser zersetzt die Lösung langsam: binnen 5—7 Minuten. Ammontartrat löst nicht.

Demnach unterscheidet sich dieses Blau nicht nur durch seinen Ammoniumgehalt von dem aus Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrisalz (1 Mol.) entstandenen löslichen [1]) Berlinerblau und dem damit isomeren grünstichigen, in Oxalsäure unlöslichem Blau [2]) (aus Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrosalz (1 Mol.) durch nachträgliche neutrale Oxydation) — sondern auch durch Farbe, Löslichkeitsverhältnisse und Beständigkeit.

Mit dem aus saurem Gemisch von Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrosalz (1 Mol.) schliesslich erhältlichen Blau [3]) stimmt aber das soeben beschriebene ammoniakalische Blau so nahe überein, dass für beide analoge Struktur angenommen werden darf, also auf Grund früherer Erörterungen von K. A. Hofmann [4]) wahrscheinlich die Doppelformel $(fe\,Cy_6\,fe^{III}\,Me)_2$ + Wasser.

[1]) Liebig Annalen **337**, 4.
[2]) Liebig Annalen **342**, 367.
[3]) Liebig Annalen **340**, 269.
[4]) Liebig Annalen **340**, 274.

3. Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf Mischungen von Ferrochlorid und Blausäure in wässeriger Lösung.

Zu diesen Versuchen wurden verwendet: eine fast neutrale Ferrochloridlösung mit 14 gr Eisen pro Liter, eine 12 %ige reine wässerige Blausäure und 1 %iges Ammoniakwasser.

Stets liess ich das Ammoniakwasser tropfenweise unter Umrühren zu der Mischung von Blausäure-Ferrosalz hinzutreten. der nach acht Tagen auf einem Filter gesammelte Niederschlag oxydierte sich an der Luft zu rasch als dass er in der ursprünglichen Oxydationsstufe hätte gefasst werden können und wurde deshalb vollkommen einheitlich oxydiert durch mehrtägiges Behandeln mit überschüssigem neutralen 1 %igem Hydroperoxyd, dann abermals abfiltriert, mit 2 %igem Salmiakwasser und schliesslich mit 70 %igem Sprit ausgewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

1. Molverhältnis: 1 fe—3 HCN—1 NH_3
   Atomverhältnis nach der Analyse: 1 fe : 3,1N : 3,2C : 5,2H
2. Molverhältnis: 1 fe—3 HCN—2 NH_3
   Atomverhältnis nach der Analyse: 1 fe : 3,3N : 3,1C : 4,2H
3. Molverhältnis: 1 fe—6 HCN - 2 NH_3
   Atomverhältnis nach der Analyse: 1 fe : 3 N : 2,9C : 4,4H
4. Molverhältnis: 1 fe—6 HCN—4 NH_3
   Atomverhältnis nach der Analyse: 1 fe : 3,8 N : 3,0C : 5H

In diesem Falle 4) stimmen die analytischen Werte befriedigend auf die Formel: $fe_2\ C_6\ N_6\ NH_4 + 1{,}5\ H_2O$.

0,1026 g Sbstz. 0,0512 $fe_2\ O_3$
0,1432 g Sbstz. 0,0712 $fe_2\ O_3$
0,1746 g Sbstz. 53,6 ccm N bei 21° u. 723 mm
0,1561 g Sbstz. 47,8 ccm N bei 21° u. 723 mm
0,1568 g Sbstz. 0,1339 CO_2 u. 0,0446 $H_2\ O$
0,1666 g Sbstz. 0,1414 CO_2 u. 0,0464 $H_2\ O$.

Die Eisenbestimmung wurde hier so ausgeführt, dass die Substanz bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde.

Verbrennung und Stickstoffbestimmung nach der bereits beschriebenen Art.

Die Analysen ergaben die Formel:

$$fe_2\ C_6\ N_6\ NH_4 + 1{,}5\ H_2O$$

berechnet	gefunden
fe : 35,70%	34,91% — 34,78%
N : 31,31%	33,20% — 33,12%
C : 23,00%	23,28% — 23,14%
H : 2,24%	3,09% — 3,16%

Im Falle 3) ergibt sich die Formel: $fe_2\ C_6\ N_6\ H + 2\ H_2O$

0,0961 g Sbstz. 0,0508 fe_2O_3
0,0915 g Sbstz. 0,0477 fe_2O_3
0,1137 g Sbstz. 28,9 ccm N bei 21° u. 720 mm
0,1350 g Sbstz. 0,1145 CO_2 u. 0,0357 H_2O
0,2024 g Sbstz. 0,1719 CO_2 u. 0,0529 H_2O

berechnet für:

$fe_2\ C_6\ N_6\ H + 2\ H_2O$	gefunden
fe : 36,72%	36,97% — 36,46%
N : 27,54%	27,37%
C : 23,61%	23,13% — 23,16%
H : 1,64%	2,93% — 2,90%.

5. Molverhältnis: 1 fe — 6 HCN — 6 NH_3: fast alles gelöst unter Bildung von Ferrocyanammon.

Die unter 1) mit 4) erhaltenen vakuumtrockenen Präparate sind blaue Pulver, die sich in reinem Wasser nicht lösen, wohl aber in gesättigter wässeriger Oxalsäure; 4%iges Ammoniak zersetzt binnen vier Minuten bei 15° unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Lösung von Ferrocyanammon

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die durch Fällung von Ferrochlorid mit Cyanammon entstehenden Niederschläge keinesfalls Eisencyanür vorstellen, denn solches könnte nach dem Abfiltrieren und nachfolgenden Oxydieren nur Stoffe vom Atomverhältnis fe : C = 1 : 2 geben, während ich stets fe : C = 1 : 3 fand. Vielmehr muss man aus den Analysenformeln der nach dem Abfiltrieren durch Oxydation erhaltenen Produkte folgern,

dass diese sich von der Ferrocyanwasserstoffsäure durch teilweisen Ersatz der Wasserstoffatome gegen Eisen und Ammoniak ableiten. Das im ersten Momente der Reaktion entstehende lösliche und leicht veränderliche Eisencyanür polymerisiert sich und nimmt noch Blausäure oder Cyanammon auf nach dem Schema: $fe\,Cy_2 \cdot fe\,Cy_2 \cdot 2\,CyH$ und $fe\,Cy_2 \cdot fe\,Cy_2 \cdot 2\,CyNH_4$ woraus durch Umlagerung und Oxydation die Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs: $fe^{II}\,Cy_6\,fe^{III}\,H$ und $fe^{II}\,Cy_6\,fe^{III}\,NH_4$ hervorgehen. Steigt das Verhältnis Ammoniak: Eisen auf 6 Versuch 5), dann tritt das Eisencyanür mit 4 Molekülen Cyanammon zu Ferrocyanammon $feCy_6\,(NH_4)_4$ zusammen.

Ob in diesen Fällen von Komplexbildung der Jonenzustand der addierbaren Moleküle (HCy resp. $H_4\,NCy$) von Bedeutung ist, erscheint sehr zweifelhaft, da Blausäure nur ganz minimal dissoziiert sein kann, sich aber doch anlagert. Cyanammon enthält eine deutlich ausgeprägte Base, lässt aber keinen nennenswerten Unterschied hinsichtlich der Addierbarkeit wahrnehmen.

Verwendet man das sehr schwach basische Hydroxylamin an Stelle von Ammoniak als Fällungsmittel für die Ferrosalzblausäuremischung, so entstehen gleichfalls vollkommen analoge Produkte.

Zu diesen Versuchen wurde $\frac{1}{12}$ N. Ferrochloridlösung allmählich unter Umrühren zu Mischungen von $\frac{1}{2}$ N. Cyankalium- und $\frac{1}{2}$ N. Hydroxylaminchlorhydratlösungen gefügt. Qualitativ liessen die unter zahlreichen Variationen der Mengenverhältnisse erzielten Produkte keine beachtenswerten Verschiedenheiten erkennen: nach der Oxydation blaue Pulver, Wasser unlöslich, Oxalsäure löslich, durch Ammoniakwasser schnell zersetzt zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanammon.

Quantitativ untersucht wurden zwei Präparate:

1. Molverhältnis: 1 fe — 2KCN — 6HCl $NH_2\,OH$
   Atomverhältnis nach der Analyse: 1 fe : 2,9 N : 2,7 C : 5,3 H
2. Molverhältnis: 1 fe — 3KCN — 6HCl $NH_2\,OH$
   Atomverhältnis nach der Analyse: 1 fe : 2,8 N : 2,7 C : 4,2 H

Also auch in diesem Falle, wo eine sehr schwache Base anwesend war, erreichten die nach dem Abfiltrieren und nachfolgenden Oxydieren gewonnenen Produkte nahezu die Zusammensetzung $fe_2\,Cy_6\,H$ + Wasser.

4. Versuche aus Chromoxyden und Ammoniak in Gegenwart von Hydroperoxyd Chromammine darzustellen.

a) Chromtetroxydtriammin.

Lässt man Hydroperoxyd auf Mischungen von Chromhydroxyd und Ammoniak einwirken, so beobachtet man, dass zunächst Chromat gebildet wird, das dann weiterhin mit dem Hydroperoxyd und Ammoniak reagiert. Deshalb wurde bei den folgenden Versuchen in der Regel Ammonchromat als Ausgangsmaterial gewählt.

Sättigt man eine 10%ige wässerige Ammoniaklösung mit krystallisiertem Ammoniumbichromat bei 0^0 und fügt bei dieser Temperatur zu 100 ccm des Filtrates 8 ccm 30%iges Hydroperoxyd, so färbt sich die Lösung unter mässiger Gasentwicklung braun und scheidet nach 6—12 Stunden braunschwarze Krystalle ab, denen ein rötlich-gelbes Krystallpulver beigemengt ist. Dieses letztere besteht aus kleinen, sternförmig zusammengewachsenen, rotgelben, zackigen Spiessen, die bei $10—15^0$ unter Sauerstoffentwickelung in Lösung gehen, wenn man die abgesaugte Krystallisation mit 10%igem wässerigen Ammoniak behandelt. Die in fast unverminderter Menge zurückbleibenden, relativ grossen, dunklen Krystalle bestehen aus rechteckigen Prismen von hellem, weissem Glanze und starker Doppelbrechung mit lebhaften Polarisationsfarben. Besonders charakteristisch ist der starke Dichroismus.

Die Schwingungen parallel der langen Prismenkante sind braungelb, senkrecht dazu dunkelrötlichbraun. Im trockenen Zustand wie auch unter starkem Ammoniakwasser sind diese Krystalle viele Wochen lang beständig; durch starke Reibung, Berührung mit einer Flamme oder durch Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt heftige Verpuffung. Ammoniakwasser löst kaum, reines Wasser nur mässig zu einer schwach braungelben Lösung; beim Kochen entweicht Sauerstoff und etwas Ammoniak, während gelbes Ammoniumchromat zurück-

bleibt. In 20%iger Essigsäure lösen sich die Krystalle allmählich unter Gasentwickelung zu einer rötlich amethystfarbenen Flüssigkeit, die beim Kochen unter erneuter Gasentwickelung grün wird. Überschichtet man die Krystalle mit reinem Äther und lässt dann verdünnte Schwefelsäure zutreten, so färbt sich der Äther zum Unterschiede vom Verhalten anderer Perchromate nur sehr schwach blau, während die untere wässerige Schicht sehr schön violett-rot erscheint.

0,1953 g Sbstz. 0,0896 Cr_2O_3
0,1936 g Sbstz. 0,0880 Cr_2O_3
0,1501 g Sbstz. 0,0690 Cr_2O_3
0,2425 g Sbstz. 0,07446 NH_3
0,2944 g Sbstz. 0,08980 NH_3
0,2836 g Sbstz. 0,1406 H_2O.

Bei der Verbrennung wurde die Substanz mit Kupferoxyd gemischt.

Zur Chrombestimmung (2 u. 3) wurde das Ammin in verdünnt salzsaurer Lösung reduziert und durch Ammoniak Chromhydroxyd gefällt. Bei Chrombestimmung 1 wurde mit Essigsäure und Methylalkohol wiederholt zur Trockne eingedampft und schliesslich geglüht.

Auf Grund der Analyse ergab sich die Formel:

$$Cr\,O_4\,(NH_3)_3$$

	berechnet	gefunden
Cr	31,19%	31,39% – 31,10% – 31,45%
NH_3	30,54%	30,70% – 30,49%
H	5,39%	5,50%

Nach diesen Werten und dem allgemeinen Verhalten stimmt die Substanz überein mit den von Wiede [1]) aus der ätherischen Überchromsäurelösung durch vorsichtigen Ammoniakzusatz erhaltenen braunen Prismen, die er als Ammoniakverbindung einer teilweise reduzierten Überchromsäure betrachtete. Da meine Darstellungsweise weit bequemer ist und völlig reines Material liefert,

[1]) Berichte 30 2180.

konnte ich nähere Einzelheiten über das Verhalten und die Struktur der merkwürdigen Substanz ermitteln.

Zunächst ergab sich die Gesamtmenge des verfügbaren (über dem Chromioxyd liegenden) Sauerstoffs zu 1) 23,2% und 2) 23,3% als ich 1. den durch verdünnte Schwefelsäure entwickelten Sauerstoff mass und den aus dem Rückstand jodometrisch bestimmten Sauerstoff hinzuaddierte, 2. den bei Zutritt von Lauge entweichenden Sauerstoff mit dem im Rückstande jodometrisch ermittelten Sauerstoff summierte. Beide Werte stimmen mit den Ergebnissen der von Wiede ausgeführten Titration: Mittel 23,8% genügend überein, um daraus schliessen zu dürfen, dass im Ganzen 5 Äquivalente Sauerstoff = 23,9% abgegeben werden, wenn schliesslich dreiwertiges Chrom zurückbleibt.

Erwärmt man längere Zeit mit Lauge, so entweichen annähernd 2 Äquivalente Sauerstoff, und die Lösung enthält gelbes Chromat.

Bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird so viel gasförmiger Sauerstoff entwickelt, als 3 Äquivalenten entspricht, nämlich 14,21% und 15,02% gegen 14,37% berechnet. Der Rückstand ist schön violettrot gefärbt, kann also nicht Chromisulfat sein, er enthält vielmehr noch Peroxyd; denn warme, verdünnte Lauge vertreibt daraus noch 5—6% gasförmigen Sauerstoff.

In Betreff der Bindungsweise der Ammoniakmoleküle sei hervorgehoben, dass hier kein Salz, sondern ein Ammin vorliegt. Denn nach den Resultaten der Elementaranalyse und der Sauerstoffbestimmungen sind nur 9 Wasserstoffatome auf 3 Stickstoffatome vorhanden, während drei Ammoniumgruppen 12 Wasserstoffatome erfordern würden. Freilich könnte man diese Schwierigkeit durch die Annahme umgehen, dass eine Imido- und zwei Ammoniumgruppen vorliegen, doch sprechen hiergegen die schon von Wiede[1]) erhobenen Einwendungen. Der genannte Forscher versuchte den Wasserstoff des vermutlichen Imidorestes bei der Entstehung des Körpers durch eine Phenyl- resp. Methylgruppe zu ersetzen, indem er einmal Anilin, das andere Mal Monomethylamin zu dem konzentrierten, wässerigen Ammoniak hinzugab, in der Erwartung, dass bei der Bildung der Imidogruppe zunächst die substituierten Ammoniake zum Aufbau des Mole-

[1]) Berichte 30 2182.

küls verwendet würden. Beide Male entstanden jedoch nur die langen, braunen Prismen. Ferner spricht gegen diese Annahme, die ebenfalls von Wiede[1]) aufgefundene Tatsache, dass bei der Einwirkung von Cyankalium die drei Ammoniakmoleküle glatt durch 3 Cyankaliummoleküle ersetzt werden. Ein Kontrollversuch meinerseits führte zu demselben Resultat. Das so entstehende Salz $CrO_4 \cdot 3\,KCN$, enthält eine Säure, die auch Blei-, Thallium- und Baryumsalze liefern kann und mit violetter Farbe in Äther geht.

Vergleicht man diese Sauerstoffverbindungen mit den bekannten Chromicyansalzen, $Cr(CN)_6\,Me^{I}_3$ so kann man das Chromtetroxydammoniak $CrO_4(NH_3)_3$ den Chromammminen an die Seite stellen. Für diese aber gilt, ebenso wie für die Aquochromisalze die Koordinationszahl sechs d. h. das Chromatom kann nach Werner nur 6 Moleküle oder Reste zum Komplex vereinigen. Dem scheint nun auf den ersten Blick hin die Zusammensetzung des Tetroxydammins, $CrO_4(NH_3)_3$ zu widersprechen, da in diesem Molekül ausser dem Chromatom 7 Komponenten vorhanden sind. Wie aber das oben erwähnte Verhalten gegen warme Alkalilauge lehrt, ist eine Peroxyd-(Doppel-)Sauerstoffgruppe anzunehmen, die voraussichtlich nur eine Koordinationsstelle einnimmt. Die Formel $O\begin{matrix}O_2\\ Cr\\ O\end{matrix}(NH_3)_3$ entspricht dieser Auffassung im Sinne der Werner-schen Theorie.

Bei oktaedrischer Anordnung des Ganzen sind auch Isomere zu erwarten, und wirklich erhielt ich eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung und sehr ähnlichem Verhalten in Krystallen, die einen wesentlich anderen Habitus aufweisen als die vorhin beschriebenen Prismen, die ich als α-Form bezeichnen will.

Bedingung für die Bildung der zweiten oder β-Form ist eine möglichst hohe Ammoniakconcentration in dem Chromat-Hydroperoxyd-Gemisch.

Man sättigt 20%iges Ammoniakwasser mit Ammoniumbichromat und leitet dazu in der Kälte noch trockenes Ammoniakgas, so lange dieses aufgenommen wird. Von dem Filtrate werden 100 ccm bei 0° mit 11 ccm 30%igen Hydroperoxyd versetzt und die Mischung 12 Stunden lang in der Kälte aufbewahrt. Nach dieser Zeit findet man unter der Flüssigkeit in guter Ausbeute skelettartig in der

[1]) Berichte **32** 379.

Diagonalrichtung an einander gewachsene Platten von quadratischem Umriss und sehr auffälligem Pleochroismus von braungelb nach trübviolett. Die Auslöschung bei gekreuzten Nikols erfolgt parallel den Diagonalen. Die einzelnen geradlinigen Verwachsungen sind in grosser Zahl senkrecht zu einer Mittelachse baumartig angeordnet. Anfänglich haften diesen Gebilden in wechselnder Menge kreuz- und sternartig gruppierte, rötlich gelbe, nicht pleochroitische Spiesse an, die aber beim Digerieren mit 20%igem Ammoniakwasser von ca. 15° unter Sauerstoffentwickelung bald verschwinden. Die so gereinigte Krystallisation wird nochmals mit starkem Ammoniakwasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei auch nach monatelangem Aufbewahren keine Zersetzung erfolgt. Durch starke Reibung, Berührung mit einer Flamme oder Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt heftige Verpuffung. Dass die äussere Verschiedenheit dieser β-Form von den mit α bezeichneten Prismen nicht nur auf Krystallisationsvorgängen beruht, sondern im inneren Bau des Moleküls begründet ist, folgt daraus, dass beide miteinander vermischt unter demselben Lösungsmittel, nämlich Ammoniakwasser, wochenlang gesondert bestehen bleiben. Auch kann man die aus 20%iger ammoniakalischer Lösung gewonnene β-Form mit 10%igem Ammoniakwasser und die aus 10%iger ammoniakalischer Lösung entstandene α-Form mit 20%igem Ammoniakwasser viele Tage lang behandeln, ohne dass die eine die andere aufzehrt, trotzdem in beiden Fällen viel Substanz gelöst wird.

Die Analysen wurden in derselben Weise wie bei der α-Form ausgeführt.

0,1162 g Sbstz.	0,0536 Cr_2O_3
0,2522 g Sbstz.	0,1166 Cr_2O_3
0,1660 g Sbstz.	0,0758 Cr_2O_3
0,1550 g Sbstz.	0,0483 NH_3
0,1770 g Sbstz.	0,0541 NH_3
0,2219 g Sbstz.	0,1046 H_2O.

Daraus folgt die Formel:

$$Cr\,O_4\,(NH_3)_3$$

	berechnet	gefunden
Cr	31,19%	31,55% — 31,24% — 31,60%
NH_3	30,54%	30,54% — 31,14%
H	5,39%	5,22%

Demnach besitzt das aus 20%iger Ammoniaklösung erhaltene Perchromat (β) dieselbe Zusammensetzung, wie die aus 10%iger Ammoniaklösung ausgeschiedenen, anders gestalteten, nämlich prismatischen Krystalle (α).

Bis auf geringe Löslichkeitsunterschiede und die infolge verschiedener Zersetzungsgeschwindigkeit stark differierenden Gefrierpunktserniedrigungen in Wasser verhalten sich die beiden, hier in Rede stehenden Chromtetroxydtriammine gegen Laugen und Säuren qualitativ und quantitativ sehr ähnlich. Z. B. entwickelte verdünnte Schwefelsäure nach ca. einstündiger Einwirkung bei mittlerer Temperatur 13,64 resp. 14,2% gasförmigen Sauerstoff und die zurückbleibende, violett-rote Lösung gab noch 10,03 resp. 9,6 % Sauerstoff an Jodwasserstoff ab. Daraus folgt, dass auch dieses Peroxyd im ganzen 23,67 resp. 23,8 % Sauerstoff, das sind 5 Äquivalente (ber. 23,95 %) abzugeben vermag. Hiervon verdrängt die Säure allein 3 Äquivalente, während der violett-rote Rückstand noch zwei über den Sauerstoffgehalt des Chromoxydes zurückhält.

Verdünnte Alkalilauge macht aus der β-Form bei mittlerer Temperatur langsam, beim Kochen merklich rascher im Maximum zwei Äquivalente Sauerstoff frei, was dem Übergang in Chromat entspricht.

Zwar gelten für die Bedeutung der Ammoniakmoleküle in dem β-Perchromat $CrO_4(NH_3)_3$ dieselben Überlegungen und Schlüsse, wie sie bei der α-Form näher erörtert wurden, doch suchte ich auch auf anderem Wege die Annahme zu begründen, dass hier ein Ammin und nicht ein Ammoniumsalz vorliegt.

Ich behandelte das Krystallpulver 4 Stunden lang unter oftmaligem Schütteln mit dem 25fachen Gewicht von 40 %iger Essigsäure bei 0°, wobei ein Teil mit schön violett-roter Farbe in Lösung ging. Das Filtrat verlor bei Zimmertemperatur allmählich Sauerstoff und enthielt schliesslich ein Chromiammin, das sich in Ammoniakwasser ohne Ausscheidung von Chromhydroxyd mit bordeauxroter Färbung völlig klar löste.

Der in Essigsäure ungelöste Teil wurde zweimal mit kalter, 20 %iger Essigsäure ausgewaschen, dann mit Alkohol und Äther getrocknet. So erhielt ich ein bräunlich-gelbes Krystallpulver, das noch die wesentlichen Reaktionen der Ausgangsverbindung zeigte und bei der Analyse 32,18 % Cr und 29,16 % NH_3 aufwies.

Hieraus folgt, dass die drei Ammoniakmoleküle des Peroxydes $CrO_4(NH_3)_3$ von starker Essigsäure zunächst nicht angegriffen werden. Berücksichtigt man nun die Thatsache, dass sowohl sekundäres Kaliumchromat wie auch sekundäres Ammoniumchromat schon durch verdünnte Essigsäure mindestens die Hälfte ihres Alkaligehaltes verlieren, so darf man schliessen, dass Chromtetroxydtriammin keine Ammonium-, sondern Ammingruppen enthält.

Behandelt man das Peroxyd mit eiskalter 10 %iger Salzsäure, so entsteht unter starker Sauerstoffentwickelung, wie bereits erwähnt, eine violett-rote Lösung, aus der durch Ammoniak, Alkohol und Äther schliesslich eine braun-gelbe, blättrig krystalline Verbindung abgeschieden wird, die nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser 36,77 % Chrom, 16,20 % Ammoniak und 12,32 % Chlor enthält. Diese Substanz gibt an Jodwasserstoff nur 2,4 % Sauerstoff ab, entspricht also grösstenteils dem dreiwertigen Chrom nnd muss demnach Ammingruppen enthalten.

Werner[1]) bestätigte durch seine Arbeiten die aufgestellte Formel und brachte einen weiteren Beweis, dass ein Ammin vorliegt. Er unterwarf das Triammoniakchromtetroxyd der Reduktion durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in Eisessiglösung, was zu Triamminchromsalzen führte. Das Chrom ist mit dem Ammoniak in so fester Bindung, dass bei der Reduktion keine besonderen Vorsichtsmassregeln notwendig sind. Hiemit ist klar bewiesen, dass im Triamminchromtetroxyd eine Metallammoniakverbindung vorliegt.

Theoretisch bieten die erbrachten Konstitutionsbeweise auch für die Auffassung der Konstitution von Metallperoxyden Interesse. Da nämlich das Triammoniakchromtetroxyd sicher eine koordinativ gesättigte Verbindung ist, wie aus seiner Unfähigkeit, weitere Komponenten additiv aufzunehmen hervorgeht, und die Koordinationszahl des Chroms auf Grund der Zusammensetzung einer ausserordentlich grossen Zahl seiner Verbindungen gleich sechs ist, so muss die Formel des Triammoniakchromtetroxydes folgendermassen geschrieben werden: $O\begin{matrix}O_2\\ \\ O\end{matrix}Cr(NH_3)_3$. — Der in den Peroxyden wirkende molekulare Sauerstoff besetzt somit nur eine Koordinationsstelle.

[1]) Berichte 39 2659.

Werner[1]) schlug vor, das Triammoniakchromtetroxyd im Sinne der für die Metallammoniake geltenden Nomenklatur als Dioxoperoxotriammin-chromon zu bezeichnen.

Verbindung von Chromtetroxyd mit Äthylendiamin.

Nach der für das Ammin $CrO_4(NH_3)_3$ aufgestellten Konstitutionsformel war anzunehmen, dass auch andere, dem Ammoniak ähnliche Moleküle in den Komplex aufgenommen werden können.

In der Tat gelang es mir, analoge Verbindungen mit Äthylendiamin und mit Hexamethylentetramin darzustellen.

Die Versuche mit Äthylendiamin ergaben insoferne zunächst Schwierigkeiten, als das Chromat dieser Base in Wasser sehr schwer löslich ist. Fügt man nämlich zu einer Lösung von 2 g Chromsäure in 40 ccm Wasser 2 ccm Äthylendiaminhydrat „Kahlbaum" in der Kälte, so fällt das Chromat $CrO_4\,C_2\,H_{10}\,N_2$ nahezu vollständig heraus in Form von doppelbrechenden, zitronengelben, am Lichte sich bräunenden, viereckigen Tafeln, die nach der Diagonale auslöschen. — Die Chrombestimmung liess sich in der Weise ausführen, dass die Substanz mit Ameisensäure zersetzt und nach dem Abdampfen bis zur Konstanz geglüht wurde. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in der bekannten Weise ermittelt.

0,1116 g Sbstz. 0,0472 Cr_2O_3
0,1364 g Sbstz. 0,0586 Cr_2O_3
0,2102 g Sbstz. 0,1051 CO_2 u. 0,1109 H_2O.

Die Analyse bestätigt die erwartete Formel:

$CrO_4\,C_2\,H_{10}\,N_2$

berechnet	gefunden
Cr = 29,26 %	28,93 %—29,39 %
C = 13,48 %	13,63 %
H = 5,62 %	5,86 %.

[1]) Berichte 39 2660.

Behandelt man dieses Chromat bei 0° mehrere Stunden lang mit reinem Wasser, so gehen auf 100 Teile Wasser nur 0,25 Teile Salz in Lösung.

Um eine befriedigende Ausbeute an dem Tetroxyd zu erhalten, geht man von einer übersättigten Chromatlösung aus, die man folgendermassen darstellt:

2 g Chromsäure werden in 150 ccm Wasser gelöst, mit 2,2 ccm Äthylendiaminhydrat vermischt und nach 10 Minuten abfiltriert; das Filtrat wird in Eis gekühlt und mit 2 ccm reinem 30 %igen Hydroperoxyd versetzt. Allmählich scheidet sich ein glänzend graugrünes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskope lanzettähnliche, langgestreckte, flache Rhomben aufweist, die sich durch sehr lebhafte Polarisationsfarben und schönen Pleochroismus von gelbgrün nach blassviolett auszeichnen. Die Auslöschung erfolgt parallel der langen Diagonalen.

0,1144 g Sbstz. 0,0412 Cr_2O_3
0,1933 g Sbstz. 0,0692 Cr_2O_3
0,0452 g Sbstz. 0,0164 Cr_2O_3
0,1863 g Sbstz. 0,0780 CO_2 u. 0,1006 H_2O
0,1702 g Sbstz. 0,0680 CO_2 u. 0,0867 H_2O
0,2162 g Sbstz. 39,8 mg Sauerstoff über Cr_2O_3
0,1259 g Sbstz. 23,38 mg Sauerstoff über Cr_2O_3.

Daraus ergibt sich die Formel:

$$CrO_4 \cdot C_2H_8N_2 \cdot 2H_2O$$

berechnet	gefunden
Cr: 24,57 %	24,51 %—24,66 %—24,84 %
C : 11,32 %	11,41 %—10,89 %
H : 5,66 %	5,99 %— 5,66 %
O : 18,87 %	18,41 %—18,56 %.

Bei Chrombestimmung 1 und 2 wurden die Krystalle mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, bei 3 mit Ameisensäure zersetzt und das Metall als Oxyd zur Wägung gebracht.

Zur Sauerstoffbestimmung wurde die Substanz im Anhängefläschchen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Rückstand nach Zugabe von Jodkalium austitriert.

Sehr auffallend ist der Wassergehalt dieser Krystalle, der erst mit der Zersetzung des Moleküls entweicht.

Im Vakuum über Phosphorpentoxyd bleiben die Flächen vollkommen blank und eine Gewichtsabnahme ist binnen 48 Stunden nicht zu bemerken.

In kaltem Wasser, das ein wenig Äthylendiamin und Hydroperoxyd enthält, ist dieses Chromtetroxydammin so wenig löslich, dass man durch nachträgliches Behandeln mit solcher Flüssigkeit eine eventuelle Beimengung von Chromat entfernen kann.

Wie zu erwarten ist, verpuffen die Kryställchen beim Erhitzen infolge innerer Verbrennung, sind aber, im Dunkeln aufbewahrt, monatelang beständig. Beim Übergiessen mit verdünnter Schwefelsäure wird Sauerstoff entwickelt, wobei die Lösung blassviolettrot erscheint, darüber geschichteter Äther bleibt farblos, wie dies auch für die übrigen Chromtetroxydverbindungen gilt, im Gegensatz zu den eigentlichen Perchromaten.

Verbindung von Chromtetroxyd mit Hexamethylentetramin.

Mit dem umfangreichen Molekül des Hexamethylentetramins vereinigt sich Chromtetroxyd im einfachen Molekülverhältnis. Zur Darstellung dieser charakteristischen Verbindung löst man 0,5 g Chromsäure und 1,5 g Hexamethylentetramin in 17 ccm Wasser, kühlt dann mit Eis und setzt zu dem Filtrate 1 ccm reines 30 %iges Hydroperoxyd. Alsbald scheiden sich rötlich-braungelbe Krystalle ab, die unter dem Mikroskope als sechszähnige, dicke Rädchen erscheinen.

0,1028 g Sbstz. 0,0310 Cr_2O_3
0,1567 g Sbstz. 0,0456 Cr_2O_3
0,1800 g Sbstz. 0,1854 CO_2 u. 0,0748 H_2O
0,1113 g Sbstz. 22,2 ccm N bei 14° u. 715 mm
0,1617 g Sbstz. 31,0 ccm N bei 9° u. 726 mm
0,1653 g Sbstz 20,10 mgO über Cr_2O_3
0,2471 g Sbstz. 27,786 mgO über Cr_2O_3.

Zur Chrombestimmung wurde in salzsaurer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat reduziert und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt. Die Sauerstoffbestimmung wurde in der Anhängeflasche ausgeführt durch Zersetzen der Substanz mit 5 %iger

Schwefelsäure und Titration des Rückstandes nach Hinzugabe von Jodkalium.

$CrO_4C_6N_4H_{12}$

berechnet	gefunden
Cr : 20,33 %	20,64 % — 19,91 %
C : 28,09 %	28,07 %
H : 4,68 %	4,61 %
N : 21,92 %	22,38 % — 22,24 %

Trocken erhitzt, verpufft das Pulver nicht sehr heftig. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist diese Substanz sehr wenig löslich, in der Siedhitze bildet sich eine rotgelbe Lösung unter starker Sauerstoffentwicklung.

Ammoniakwasser löst unter Gasentwicklung zu gelben Chromat. Cyankaliumlösung wird unter Sauerstoffentwickelung zunächst dunkelrot, dann rotgelb gefärbt.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt unter lebhafter Sauerstoffentwickelung (gef. 12,15 % u. 11,24 %), ohne dass darüber geschichteter Äther bemerkenswerte Bläuung zeigte. Die saure Lösung wird allmählich grünlich und nimmt dann auf Zusatz von Ammoniaküberschuss eine rötliche Färbung an.

b) Sauerstoffreiche Ammoniakperchromate.

Dem auf Seite 31 beschriebenen Dioxo-peroxo-triammin-chromon $CrO_4(NH_3)_3$ geht bei der Reaktion von Hydroperoxyd auf Chromatammoniaklösung zeitlich voraus die Bildung sehr leicht zersetzlicher rotgelber Perchromate von der allgemeinen Formel Cr (O mehr als 4) $(NH_4)n$. — Das Zustandekommen dieser Peroxyde ist abhängig von der Temperatur und der Menge des Hydroperoxydes, aber ganz besonders von der Ammoniakkonzentration und der eventuellen Anwesenheit von Ammonsalzen. Je nach diesen speziellen Bedingungen erscheinen unter dem Mikroskope rotgelbe oktaedrische Krystalle, rötlichgelbe, ästig vereinte Prismen, granatrote, kugelige Aggregate, sternförmig gruppierte, gelbe Spiesse, braungelbe Prismen oder farnkrautartige Gebilde.

α) $CrO_8(NH_4)_3$

Das eiskalte Filtrat einer Lösung von 13 g Ammonchromat in 2 ccm konzentriertem Ammoniakwasser und 50 ccm Wasser

wird allmählich mit 13 ccm 30%igem Hydroperoxyd versetzt. Nach 12 Stunden wird von den bräunlichen oktaedrischen Gebilden abgesaugt.

0,1554 g Sbstz. 0,0522 Cr_2O_3
0,1287 g Sbstz. 0,0444 Cr_2O_3
0,1767 g Sbstz. 0,03706 NH_3
0,2230 g Sbstz. 0,04811 NH_3
0,2519 g Sbstz. 91,8632 mg O über dem des Chromoxydes
0,2943 g Sbstz. 96,0404 mg O „ „ „ „

$CrO_3(NH_4)_3$

	berechnet	gefunden
Cr	22,26%	22,97% — 23,54%
NH_3	21,79%	20,97% — 21,57%
O	34,19% über dem dreiwertigen Chrom	36,45% — 32,62%

Übergiesst man das trockene Salz mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet unter lebhafter Feuererscheinung eine stürmische Reduktion zu Chromoxyd statt, das in grünen Flocken zerstäubt. Auch durch Stoss oder Schlag kann die gleiche Reaktion ausgelöst werden, wobei eine scharfe Detonation erfolgt.

β) $CrO_7(NH_4)_3$

Man gibt zu 17 ccm konzentriertem Ammoniakwasser ein 5 g schweres Eisstück und dann 10 ccm Eisessig. Zu diesem Gemenge setzt man 15 ccm einer kaltgesättigten Ammoniumbichromatlösung. Das Filtrat wird nach Hinzufügung von 6 ccm 30%igem Hydroperoxyd 12 Stunden lang in Eis gestellt. Die ausgeschiedenen farnkrautartigen Krystalle werden abgesaugt, mit 96%igem Alkohol und Äther 1 gewaschen und kurze Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Chrom wurde in der reduzierten Lösung mit Ammoniak gefällt.

Zur Ammoniakbestimmung wurde mit schwefliger Säure reduziert und das mit Alkalilauge in Freiheit gesetzte Ammoniak in N. Salzsäure überdestilliert; der Überschuss der Säure wurde mit N. Lauge zurücktitriert, wobei Kongorot als Indikator diente.

Zur Sauerstoffbestimmung wurde die Substanz im Anhängefläschchen mit 5%iger Schwefelsäure zersetzt und der Rückstand nach Zugabe von Jodkalium austitiert.

0,0814 g Sbstz.	0,0298 Cr_2O_3
0,1361 g Sbstz.	0,0490 Cr_2O_3
0,1411 g Sbstz.	0,03264 NH_3
0,1380 g Sbstz.	40,3459 mg O über dem des Chromoxydes
0,1121 g Sbstz.	31,6666 mg O „ „ „ „
0,1502 g Sbstz.	43,3456 mg O „ „ „ „

$CrO_7(NH_4)_3$

	berechnet	gefunden
Cr.	: 23,86%	24,93% — 24,61%
NH_3	: 23,40%	23,13%
O über Cr_2O_3	: 29,36 (= 8 Äquivalenten entsprechend)	29,22%-28,24%-28,85%

Das Salz verpufft beim Erhitzen mit gelbem Lichte. Bringt man es mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur zusammen, so macht sich sogleich Gasentwickelung bemerkbar und schliesslich bleibt gelbes Chromat in Lösung. Mit konzentriertem Ammoniakwasser tritt keine Gasentwicklung auf; auch erfolgt nur geringe Auflösung mit gelblicher Farbe.

Überschichtet man die Substanz mit Äther 1 und verdünnter Schwefelsäure, so färbt sich der Äther prächtig blau, während die wässerige Schichte eine grüne Färbung annimmt.

Behandelt man die Krystalle mit Eisessig, so wird Sauerstoff entwickelt und eine blaue Lösung gebildet.

Mit 2% iger Silbernitratlösung behandelt scheiden sich rote Flocken aus; erst beim Erwärmen erfolgt Gasentwickelung und dann erhält man einen braunroten Niederschlag.

γ) $CrO_6(NH_4)_3$

Ändert man die Bedingungen etwas ab, so entstehen bräunlichgelbe Krystalle von der Zusammensetzung: $CrO_6(NH_4)_3$.

Zu einer Mischung von 10 ccm Eisessig mit 25 ccm konzentriertem Ammoniak gab ich 20 ccm einer kalt gesättigten Ammoniumdichromatlösung und 15 ccm Wasser; das Filtrat wurde in der Eiskälte mit 6 ccm 30%igem Hydroperoxyd versetzt. Nach einer halben Stunde wurden die bräunlichgelben Krystalle abgesaugt und auf Ton über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die braungelben zackigen Spiesse erwiesen sich als doppelbrechend, zeigten aber keinen Pleochroismus.

Zur Bestimmung des über die Zusammensetzung des Chromoxydes hinausgehenden Sauerstoffgehaltes wurde nach bekannter gasometrischer Methode im Anhängefläschchen die Substanz durch 5 % ige Schwefelsäure zersetzt, der entwickelte gasförmige Sauerstoff gemessen und der Rückstand nach Zusatz von Jodkalium austitriert.

Chrom und Ammoniak wurden nach der Reduktion in der öfters schon beschriebenen Weise ermittelt.

0,1159 g Sbstz. 0,0474 Cr_2O_3
0,0866 g Sbstz. 0,0356 Cr_2O_3
0,1143 g Sbstz. 0,0444 Cr_2O_3
0,1546 g Sbstz. 0,03587 NH_3
0,1609 g Sbstz. 37,376 mg O über 3 wertigem Chrom
0,1756 g Sbstz. 40,09 mg O „ 3 „ „
0,1605 g Sbstz. 0,03842 NH_3.

$Cr\,O_6\,(NH_4)_3$

	berechnet		gefunden
Cr	25,74 %		27,95 % — 28,06 % — 26,57 %
NH_3	25,24 %		23,20 % — 23,93 %
O	23,76 %	wenn 6 Äquivalente abgegeben werden	23,22 % — 22,82 %.

Was das qualitative Verhalten dieses Körpers betrifft, so schliesst er sich genau dem vorherbeschriebenen $Cr\,O_7\,(NH_4)_3$ an.

Die beiden nun folgenden Substanzen sind ähnlich zusammengesetzt wie $Cr\,O_7\,(NH_4)_3$ und $Cr\,O_6\,(NH_4)_3$, nur dass an Stelle einer Ammoniumgruppe ein Ammoniak eingetreten ist entsprechend den Formeln: $(NH_4)_2\,Cr\,O_7 + NH_3$ und $(NH_4)_2\,Cr\,O_6 + 1\,NH_3$. Ersterer Körper stellt farnkrautartige Verwachsungen rotgelber Krystalle dar, welche Doppelbrechung zeigten. Ich erhielt ihn auf folgende Weise.

δ) $Cr\,O_7\,(NH_4)_2\,NH_3$

Man mengt 17 ccm konzentriertes Ammoniakwasser mit 10 ccm Eisessig und setzt Eiswasser bis zum Gesamtvolumen 32 ccm zu. Dazu setzt man 15 ccm einer gesättigten Ammoniumdichromatlösung und gibt zum eiskalten Filtrat 6 ccm 30 % iges Hydroperoxyd. Nach 12 Stunden saugt man die reichlich ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht mit 95 % igem Alkohol und Äther 1 nach und bringt den leicht zersetzlichen Körper auf Ton ins Vakuum.

0,0992 g Sbstz. 0,0346 Cr_2O_3
0,1268 g Sbstz. 0,0438 Cr_2O_3
0,1803 g Sbstz. 0,03808 NH_3
0,2242 g Sbstz. 71,008 mg O über dem des Chromoxydes
0,1509 g Sbstz. 50,336 mg O „ „ „ „

$CrO_7(NH_4)_2NH_3$

	berechnet		gefunden
Cr	23,95 %		23,79 % — 23,58 %
NH_3	23,49 %		21,12 %
O	33,16 %	wenn 9 Äquivalente abgegeben werden	31,67 % — 33,35 %.

Beim trockenen Erhitzen verpufft der Körper. Mit Wasser behandelt, erfolgt lebhafte Zersetzung, während gelbes Chromat in der wässerigen Lösung bleibt.

Beim Behandeln der Substanz mit Äther 1 und verdünnter Schwefelsäure färbt sich ersterer blau, die wässerige Schichte grün.

ε) $CrO_6(NH_4)_2NH_3$

Ändert man die Bedingungen etwas ab und lässt die Einwirkung von Hydroperoxyd nur kürzere Zeit dauern, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung: $CrO_6(NH_4)_2 + 1\,NH_3$. Zu einer Mischung von 10 ccm Eisessig und 20 ccm konzentriertem Ammoniakwasser gibt man 20 ccm einer gesättigten Ammoniumdichromatlösung und 15 ccm Wasser. Das eiskalte Filtrat wird mit 6 ccm 30 %igem Hydroperoxyd eine halbe Stunde stehen gelassen, dann die ausgeschiedenen Krystalle sofort abgesaugt und mit 96 %igem Alkohol und Äther 1 gewaschen.

Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erwiesen sich die Krystalle unter dem Mikroskope als bräunlichgelbe doppelbrechende Platten mit sehr lebhaften Polarisationsfarben. Vielfach waren Verwachsungen zu rechtwinkeligen Dentriten bemerkbar.

Die Analysen wurden nach den öfters erwähnten Methoden ausgeführt und ergaben die Formel:

$CrO_6(NH_4)_2 + 1\,NH_3$

0,0879 g Sbstz. 0,0338 Cr_2O_3
0,1163 g Sbstz. 0,0446 Cr_2O_3

0,1302 g Sbstz. 0,02941 NH_3
0,1342 g Sbstz. 37,008 mg O über dem des Chromoxydes
0,1162 g Sbstz. 31,8068 mg O „ „ „ „
0,1258 g Sbstz. 35,1872 mg O „ „ „ „

$Cr\,O_6\,(NH_4)_2 + 1\,NH_3$

	berechnet		gefunden
Cr	25,87 %		26,27 %—26,22 %
NH_3	25,37 %		22,58 %
O	27,86 %	wenn 7 Äquivalente abgegeben werden.	27,57 %—27,36 %—27,96 %

Gemäss dem hohen Sauerstoffgehalt erleidet auch dieses Salz beim Erhitzen heftige innere Verbrennung, die sich durch leichte Verpuffung bemerkbar macht.

Wasser bewirkt augenblicklich Zersetzung unter Gasentwickelung und Bildung von Chromat.

ζ) $Cr\,O_6\,(NH_4)_2$

Zur Darstellung mischt man das durch Ammoniak in der Kälte gefällte und gut ausgewaschene Chromhydroxyd mit dem halben Volumen Wasser, kühlt mit Eis und setzt dann zu drei Gewichtsteilen dieser Paste zwei Teile konzentriertes 30 %iges Hydroperoxyd hinzu. Nach ungefähr 20 Minuten lässt man unter fortwährender Eiskühlung drei Teile 10 %iges Ammoniakwasser zufliessen. Bald darauf, bisweilen schon nach 1/4 Stunde, scheiden sich dunkelrote Kryställchen ab, deren Farbe zwischen der des Chromsäureanhydrides und der des roten Phosphors die Mitte hält. Man giesst die Flüssigkeit ab, bringt das Pulver auf porösen Ton und trocknet im evakuirbaren Exsiccator über Ätzkali-Salmiakmischung, also in einer verdünnten, trockenen Ammoniakatmosphäre.

Zur Ermittelung des Chromgehaltes wurde die salzsaure Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat reduziert und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt.

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach Dumas, die Wasserstoffbestimmung durch äusserst vorsichtiges Verbrennen im Schiffchen. Um den Sauerstoffgehalt der Substanz festzustellen, der über dem dreiwertigen Chrom liegt, wurde dieselbe

in angesäuerte Jodkaliumlösung eingetragen. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfat bestimmt und lieferte 30,76 % und 30,77 % Sauerstoff über dem des Chromoxydes. Die Formel $CrO_6(NH_4)_2$ erfordert 30,38 % Sauerstoff, wenn alles Chrom zu Chromisalz reduziert wird.

Lässt man die Substanz an feuchter Luft liegen, so geht sie unter Sauerstoffverlust in Chromat, $CrO_4(NH_4)_2$, über. Quantitativ lässt sich diese Umwandlung bewirken, wenn man die frisch bereiteten, noch unveränderten Crystalle mit Wasser von Zimmertemperatur übergiesst. Zu diesem Zwecke brachte ich die Substanz in einen ungefähr 150 ccm fassenden Kolben, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen war. Durch die eine Öffnung reichte ein Glasrohr bis fast auf den Boden des Gefässes; dieses stand mit einem Kippschen-Apparat in Verbindung, in dem Kohlensäure entwickelt wurde. Durch die andere war der Hals eines Tropftrichters geführt, während die dritte zur Aufnahme eines Glasrohres diente, das bis zur Hälfte in den Kolben reichte und mit dem Azotometer verbunden war. Wenn der Apparat nach Durchleiten von Kohlensäure luftfrei war, liess ich durch den Tropftrichter Wasser zufliessen und fing den sich schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelnden Sauerstoff im Azotometer über Kalilauge auf. Um den in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff zu bekommen und um die Zersetzung ja vollständig herbeizuführen, wird erwärmt. Auf diese Weise erhielt ich als Mittel von zwei Versuchen 18,1 % vom Gewicht der angewendeten Substanz, was einem Verlust von zwei Sauerstoffatomen pro Molekül (ber. 17,36 % Sauerstoff) entspricht.

0,0526 g Sbstz.	0,0221 Cr_2O_3
0,1084 g Sbstz.	15,8 ccm N bei 13,5° u. 702 mm
0,0528 g Sbstz.	7,8 ccm N bei 14° u. 703 mm
0,1261 g Sbstz.	0,0518 H_2O
0,0593 g Sbstz.	0,0260 H_2O.

$CrO_6N_2H_8$

berechnet	gefunden
Cr 28,27 %	28,70 %
N 15,25 %	15,85 % — 16,05 %
H 4,40 %	4,52 % — 4,85 %

Die unter dem Mikroskope sichtbaren, bipyramidalen, oktaederähnlichen Krystalle sind im reflektierten Lichte tief rötlich gelb gefärbt, sind doppelbrechend mit lebhaften Polarisationsfarben, zeigen stark glänzende, aber meist gehöhlte Flächen und sind in ganz dünnen Schichten rotbraun durchscheinend. Die Färbung der Krystalle ist viel tiefer als bei Ammoniumchromat oder Bichromat und liegt in der Nüanze so ziemlich zwischen beiden. Als Wachstumserscheinungen treten häufig Gebilde auf, die aus zahlreichen, nach den Diagonalen der Basis aneinandergereihten Einzelkrystallen bestehen.

Entsprechend dem hohen Sauerstoffgehalt kann dieses Ammoniumsalz sehr heftige innere Verbrennung erleiden. Bringt man einen mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchteten Glasstab an das Krystallpulver, so blitzt dieses mit gelber Flamme auf. Beim trockenen Erhitzen im Reagensrohr oder im Brennpunkt einer Sammellinse verpufft die Substanz wie Schiesspulver. Durch Stoss und Schlag erfolgt die Zersetzung mit lautem Knall, wobei Chromoxyd umhergestäubt wird.

Beim Übergiessen mit kaltem Wasser wird stürmisch Sauerstoff entwickelt, und die gelbe Lösung enthält danach Ammoniumchromat. Diese Zersetzung wird durch kalte 10% ige Ammoniak- oder Kalilösung verlangsamt, so dass unter sehr schwacher Gasentwickelung das Salz mit gelber Farbe allmählich in die Flüssigkeit übergeht. — Ist neben Ammoniak noch freies Wasserstoffsuperoxyd zugegen, so findet bei tiefer Temperatur sogar Rückbildung des Perchromates statt, so dass dieses aus Ammonchromat in folgender Weise bequem hergestellt werden kann.

3 g Ammoniumbichromat werden in 20 gr Wasser gelöst und mit 7 g wässerigen 10% igem Ammoniak versetzt. Zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit gibt man 5 g reines 30% iges Hydroperoxyd hinzu, worauf alsbald dunkelrote Krystalle ausfallen, die nach der mikroskopischen Betrachtung und den Reaktionen mit dem vorhin beschriebenen identifiziert wurden.

Während nun bei dem offenbar umkehrbaren Übergang von Chromat zum Salz $CrO_6(NH_4)_2$ die Farbe sich nicht auffällig ändert, findet solches sofort statt, wenn die Lösung angesäuert wird. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, färbt sich das Salz momentan blau und dann unter heftiger Sauerstoffentwickelung grün. Die schnell vergängliche, blaue Farbe deutet

auf die vorübergehende Bildung von Überchromsäure CrO_5H, und in der Tat erhält man deren prächtig blaue, relativ beständige, ätherische Lösung beim Eintragen des Salzes in ein durchgeschütteltes Gemisch von Äther mit verdünnter Schwefelsäure.

Übergiesst man das rote Salz $CrO_6(NH_4)_2$ mit 20 %iger Essigsäure, so erfolgt lebhafte Gasentwickelung, und die Flüssigkeit färbt sich prachtvoll blau, wobei nicht die freie Überchromsäure, sondern ihr relativ beständiges Ammoniumsalz entsteht; denn Äther wird beim Schütteln nur schwachblau gefärbt, selbst wenn die wässerige Schicht ganz undurchsichtig dunkelblau ist. Auch aus Kaliumchromat, Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd entsteht eine verhältnismässig dauerhafte, intensiv blaue Verbindung, die aus der wässerigen Schicht nur in geringem Masse in den Äther übergeht und wahrscheinlich das von Wiede[1]) entdeckte Kaliumsalz der Überchromsäure, $CrO_5K + H_2O_2$, darstellt.

Perchromate aus fast neutraler Lösung.

Die beiden nun folgenden Substanzen erbringen abermals einen Beweis, dass bei der Darstellung der Peroxyde sehr viel von den speziellsten Bedingungen abhängt.

η) $CrO_6HNH_4 + 1H_2O$

Zu 15 ccm konzentriertem Ammoniakwasser gibt man Eisessig bis eben noch schwach alkalische Reaktion bemerkbar ist, dann setzt man 3 ccm konzentriertes Ammoniakwasser zu und 30 ccm einer gesättigten Ammoniumdichromatlösung. Zum eiskalten Filtrat fügt man nach und nach 16,5 ccm 30 %iges Hydroperoxyd und lässt 12 Stunden lang unter Kühlung stehen. Die abgesaugten und auf Ton über Schwefelsäure getrockneten Krystalle sind völlig undurchsichtig und stellen dunkelbraune Prismen dar.

0,1450 g Sbstz. 0,0564 Cr_2O_3
0,2171 g Sbstz. 0,01921 NH_3
0,2623 g Sbstz. 30,04 % O über dem des Chromoxydes
0,2224 g Sbstz. 29,76 % O „ „ „ „

$CrO_6HNH_4 + 1H_2O$

berechnet		gefunden
Cr	28,16 %	26,55 %
NH_3	9,18 %	8,84 %
O	30,27 % entsprechend 7 Äquivalenten	30,04 % — 29,76 %

1) Berichte 31 516.

9) $CrO_5 NH_4 + H_2O_2$

Verfährt man genau nach der eben gebrachten Vorschrift, lässt jedoch das Hydroperoxyd nur solange einwirken, bis eben die Krystallausscheidung erfolgt, so erzielt man stark glänzende, der Länge nach geriefte violettschwarze Prismen, die sich mit den schon von Wiede [1]) beschriebenen Krystallen $NH_4 CrO_5 + H_2O_2$ als gleich zusammengesetzt erwiesen.

0,1163 gr Sbstz.	0,0482 Cr_2O_3
0,0756 gr Sbstz.	0,0320 Cr_2O_3
0,1410 gr Sbstz.	0,01326 NH_3
0,1138 gr Sbstz.	0,01054 NH_3
0,1143 gr Sbstz.	33,34% O über dem des Chromoxydes
0,1277 gr Sbstz.	33,44% O „ „ „ „
0,1194 gr Sbstz.	33,28% O „ „ „ „

$CrO_5 NH_4 + H_2O_2$

berechnet	gefunden
Cr 28,31%	28,28% — 28,83%
NH_3 9,24%	9,40% — 9,26%

Die Substanz zersetzt sich mit Wasser sehr lebhaft; ebenso mit 10%igem Ammoniakwasser. Die Krystalle mit Äther 1 und verdünnter Schwefelsäure behandelt, färben ersteren blauviollett.

Diese violettschwarzen Krystalle des Perchromatammonsalzes $CrO_5 NH_4 + H_2O_2$ bilden sich ferner noch bei der Einwirkung von Ammoniumbichromat ohne freies Ammoniak auf Hydroperoxyd. Wie bereits erwähnt, zeigt es ganz den Charakter der dunkelblauen Salze der Überchromsäure von Wiede [2]). Der genannte Forscher isolierte diese Verbindung aus der ätherischen Überchromsäurelösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak. Ich vermischte 4 ccm einer gesättigten Ammoniumbichromatlösung mit 3 ccm Wasser und überschüssigem, krystallisiertem Ammoniumnitrat in der Eiskälte. Zu dem Filtrate wurden 4 ccm 30%iges Hydroperoxyd gesetzt, worauf man die in der Kälte ausfallenden Krystalle auf porösem Ton absaugt. Durch Waschen mit Alkohol lässt sich alles Ammoniumnitrat leicht entfernen.

0,1062 gr Sbstz.	0,0438 Cr_2O_3
0,1086 gr Sbsts.	0,0102 NH_3
0,0716 gr Sbstz.	0,00646 NH_3.

[1]) Berichte **31** 516.

[2]) Berichte **31** 516.

Zur Ammoniakbestimmung wurde nach der Reduktion die Flüssigkeit mit konzentrierter Lauge versetzt und das dabei freigewordene Ammoniak in überschüssige Normalsalzsäure destilliert und der vorhandene Überschuss an Normalsalzsäure unter Anwendung von Kongorot als Indikator mit Normalalkali hinweggenommen.

$$NH_4\,CrO_5 + H_2\,O_2$$

	berechnet	gefunden
Cr	28,31%	28,24%
NH_3	9,24%	9,39% — 9,02%.

Das glänzend blauschwarze Krystallpulver besteht aus flachen Prismen, die starken Pleochroismus von hellrotbraun, noch dunkelblauviolett zeigen und parallel der langen Kante zwischen gekreuzten Nikols auslöschen. Auf Zusatz von Wasser entweicht stürmisch Sauerstoff. Ich fand 20,93%, während einer Abgabe von 5 Äquivalenten Sauerstoff 21,73% entsprechen. Der Rückstand besteht aus reinem Ammoniumbichromat. Eiskaltes 20%iges Ammoniakwasser, in zur vollständigen Lösung unzureichender Menge verwendet, liefert unter teilweisen Sauerstoffverlust die bereits beschriebene β Form des Amminochromperoxydes.

Die reine, trockene Verbindung ist einige Tage im Exsiccator beständig. An freier Luft jedoch ist sie nach 24 Stunden völlig in Ammoniumbichromat umgewandelt. Beim raschen Erhitzen verbrennt das Salz mit lautem Zischen zu Chromoxyd unter Auftreten rotbrauner Dämpfe von Stickoxyden. In Eiswasser löst es sich mit violettbrauner Farbe, die Reaktion der Lösung gegen Lakmus ist neutral. In konzentriertem Zustande tritt sehr bald Zersetzung unter Sauerstoffabgabe und Bildung von Bichromat ein. Mit Wasser von höherer Temperatur geht der Zerfall entsprechend rascher vor sich. In Alkohol, Äther, Ligroïn und Chloroform ist das Salz unlöslich. In gleicher Weise wie Wasser wirken fixe Alkalien zersetzend darauf ein.

Verdünnte Schwefelsäure verursacht, nach vorübergehender Bildung einer indigoblauen Lösung, tiefer gehenden Zerfall zu Chromisalz. Überschichtet man die trockene oder die in Eiswasser gelöste Verbindung mit Äther und säuert hierauf mit Schwefelsäure an, so geht die intensiv blaue Färbung in den Äther über.

Baryumchlorid, ebenso Bleiacetat, erzeugen mit unzersetzter, wässeriger Salzlösung einen violettbraunen Niederschlag, der bald darauf unter Gasentwickelung in gelbes Chromat übergeht. Silbernitrat gibt eine braunviolette Trübung, die sich sofort in rotbraunes Silberchromat verwandelt. Eisenchlorid gibt eine grasgrüne Färbung, die beim Erwärmen oder Stehen unter Sauerstoffentwickelung in gelb umschlägt. Ferrosulfat wird sofort unter Aufsteigen von Gasbläschen in eine gelbe Lösung verwandelt. — Kaliumpermanganat bildet eine blutrote Lösung, die beim Ansäuern Sauerstoff entweichen und Braunstein fallen lässt.

c) Pyridinperchromat.

Aus der blauen, ätherischen Lösung der Überchromsäure hat O. F. Wiede[1]) durch Zusatz von Pyridin unter ganz besonderen Bedingungen ein indigoblaues Salz von der Formel $CrO_5H \cdot C_5H_5N$ erhalten.

Ich habe gefunden, dass man diese interessante Verbindung auf folgende Weise in beliebiger Menge binnen weniger Minuten darstellen kann.

4 gr Chormsäureanhydrid werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 9 ccm Pyridin vermischt. Zu der mit Eis und Kochsalz gekühlten Flüssigkeit setzt man eine Lösung von 4 ccm Hydroperoxyd (30%) in 20 ccm Wasser. Die sogleich in grosser Menge ausfallenden, prächtig blauglänzenden Nadeln werden abgesaugt und mit kaltem Wasser, worin sie kaum löslich sind, gewaschen. Nach dem Trocknen auf porösem Ton muss das Präparat vorsichtig gehandhabt werden, da Reibung, Temperaturerhöhung oder Berührung mit Schwefelsäure heftige Detonation herbeiführen. In reinem Äther löst sich das Salz mit prächtig blauer Farbe, ebenso in trockenem Eisessig, in letzterem Falle scheidet sich bald ein rotbraunes Pulver ab.

Da die Analysen von Wiede[2]) erhebliche Differenzen gegenüber den für die Formel $CrO_5H \cdot C_5H_5N$ berechneten Werten aufweisen, so habe ich das Salz nochmals analysiert.

Die Sauerstoffbestimmung wurde in derselben Weise durchgeführt wie sie auf Seite 47 beschrieben. Ich erhielt also 11,59% und 11,71% gasförmigen Sauerstoff, was 3 Äquivalenten

[1]) Berichte **30** 2183.
[2]) Berichte **30** 2184.

(ber. 11,32%) entspricht. Als Rückstand hinterblieb reines Chromat mit den gegen Jodwasserstoff bestimmten Oxydationswerten von 11,32 und 11,37%; während die Theorie 11,32% erfordert.

Zur Chrombestimmung wurde in salzsaurer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat reduziert und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt.

0,1530 g Sbstz. 0,0566 Cr_2O_3
0,1924 g Sbstz. 0,2000 CO_2 u. 0,0494 H_2O
0,1699 g Sbstz. 0,1806 CO_2 u. 0,0444 H_2O

$CrO_5H \cdot C_5H_5N$

berechnet	gefunden
Cr 24,57%	25,33%
C 28,30%	28,32%—28,95%
H 2,83%	2,85%— 2,88%.

In ganz trockenem Zustande ist die Überchromsäure-pyridinverbindung längere Zeit beständig. Beim trocknen Erhitzen erfolgt oft noch weit unter Wasserbadtemperatur eine von blendend weisser Lichterscheinung begleitete Explosion. Dabei wird Chromoxyd in leichten, voluminösen Flocken weit umhergeschleudert. Bisweilen bedarf es gar keiner Wärmezufuhr, da der Körper ohne ersichtlichen Anlass sich spontan zersetzen kann.

Die Überchromsäure oder deren Anhydrid ist noch zersetzlicher als das Manganheptoxyd und scheint in freiem Zustand überhaupt nicht existenzfähig zu sein. Während sich dieses durch Eintragen von Kaliumpermanganat in höchst konzentrierte, stark abgekühlte Schwefelsäure in Form von violetten Tröpfchen abscheiden lässt, wird das Pyridinsalz der Überchromsäure dabei unter Flammenerscheinung zersetzt.

Die vorhin beschriebenen Chromperoxyde lassen sich nach Bildungsweise und Eigenschaften in folgende drei Klassen ordnen:

1. Bei niederer Temperatur und alkalischer Reaktion entstehen rotgelbe bis braungelbe Ammonsalze $CrO_6 - Os\ (NH_4)_{2-3}$. Diese Salze sind sehr unbeständig, explodieren leicht und zerfallen auch in der Kälte unter Hinterlassung von Ammonchromat.

2. Durch längeres Verweilen der ammoniakalischen Mischung von Chromat und Hydroperoxyd bei ca. 5° entstehen zwei äusser-

lich verschiedene Formen des Ammins $CrO_4(NH_3)_3$, zu dem eine analoge Verbindung mit Äthylendiamin $CrO_4\,(C_2H_4\,(NH_2)_2)\cdot 2H_2O$ und mit Hexamethylentetramin $CrO_4\,C_6\,H_{12}\,N_4$ existiert.

Diese Körper sind verhältnismässig sehr beständig und verpuffen nur bei starkem Erhitzen. Unter der Einwirkung starker Säuren gehen sie in Verbindungen des dreiwertigen Chroms über, von denen durch A. Werner[1]) verschiedene Triamminchromsalze isoliert wurden.

3. Aus fast neutraler, Ammonsalze enthaltender Lösung entstehen dunkelbraune Prismen $CrO_6\,HNH_4 + 1\,H_2O$ oder violettschwarze Krystalle von der Zusammensetzung $CrO_5\,NH_4 + H_2\,O_2$.

Das analoge Pyridinsalz $CrO_5\,H\cdot C_5\,H_5\,N$ bildet sich auch bei überschüssigem Pyridin und zeichnet sich durch auffallende Schwerlöslichkeit aus. Es kann daher auch aus sehr verdünnten Lösungen gewonnen werden und ist das am leichtesten zugängliche Perchromat.

Der innere Bau, der unter 2) genannten Verbindungen lässt sich erkennen auf Grund der von A. Werner[2]) bestätigten Beobachtung, dass aus dem ammoniakhaltigen Körper $CrO_4\,(NH_3)_3$ durch Salzsäure unter gleichzeitiger Reduktion Chromitriammin entsteht und dass, wie schon Wiede[3]) gefunden hatte, die drei Ammoniakmoleküle gegen Cyankalium ersetzbar sind. Die neben dem Rest $Cr\,O_4$ vorhandenen Moleküle sind demnach koordinativ angelagert. Die Struktur des Restes CrO_4 kann ungezwungen vom Chromsäureanhydrid CrO_3 durch Ersatz eines Sauerstoffatomes gegen die Gruppe —O—O— abgeleitet werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass über die Wertigkeit des Chroms in dem Trioxyd CrO_3 gegenwärtig Zweifel bestehen, insofern als W. Manchot[4]) behauptet, dass darin das Chrom nicht sechs-, sondern vierwertig anzunehmen sei.

Die unter 1) und 3) genannten Perchromate unterscheiden sich sehr auffällig durch die grundverschiedene Färbung, indem die aus ammoniakalischer Lösung entstehenden Salze 1) den normalen Chromaten gleichen, während die intensiv violettschwarzen Salze 3) nach Bildungsweise und Farbe sich der Überchromsäure

[1]) Berichte **39** 2663.
[2]) Berichte **39** 2659.
[3]) Berichte **32** 379.
[4]) Berichte **39** 1352, 3512.

nähern. Vielleicht hängt dieser Unterschied ab von einem Übergang des Chroms aus der Stufe der Chromsäure in eine höhere Wertigkeit. Jedenfalls enthalten beide Reihen Peroxydsauerstoffbindungen —O—O—, da für ihre Bildung immer die Anwesenheit von Hydroperoxyd erforderlich ist.

Ich versuchte nämlich durch anodische Oxydation der Chromsäure, durch Einwirkung von Hypochloriten, Ozon oder Kaliumperoxyd auf Chromate in sauerer und in alkalischer Lösung Perchromate darzustellen, ohne jedoch deren Auftreten nachweisen zu können.

5. Einwirkung von Kaliumperoxyd auf metallisches Nickel und auf Kobaltoxyd.

Die Beschaffung von reinem Kaliumperoxyd bot Schwierigkeiten, da das im Luftstrome verbrennende Kalium fast alle als Unterlage verwendeten Materialien stark angriff und so das Kaliumperoxyd meist sehr erheblich verunreinigt wurde.

Platin und Gold gingen in grossen Mengen als Kalium-Platinat und Aurat in die Schmelze, sodass selbst starke Blechrinnen fast momentan durchlöchert waren. Verhältnissmässig wenig angegriffen wurde reines Silber, was sich daraus erklären lässt, dass unter den Edelmetallen nur das Silber keine Säure zu bilden vermag. Intensive Oxydationswirkungen erlitten Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt, von denen die beiden letztgenannten schön krystallisierte Verbindungen lieferten.

Verbrennt man reines Kaliummetall auf reinem Nickelblech, so hinterbleibt nach dem Erkalten eine Mischung von gelbbraunem Kaliumperoxyd mit langen, schwarzen, dünnen Prismen. Man trennt diese Masse von der Unterlage durch Biegen des Bleches und trägt in Eiswasser ein, wobei das Kaliumperoxyd in Sauerstoff und Kaliumhydroxyd zerfällt und ein schwarzes Krystallpulver niedersinkt. Nach völligem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd besteht das Produkt aus rabenschwarzen, langgestreckten, gerieften Prismen von hellem, metallischem Glanz.

0,1113 g Sbstz. 0,0826 NiO
0,1113 g Sbstz. 0,0287 Gewichtsabnahme beim Glühen
0,1588 g Sbstz. 12,72 mgO über Nickeloxyd.
0,1648 g Sbstz. 12,76 mg O über Nickeloxyd
0,2847 g Sbstz. 0,0511 H_2O nach dem Glühen im Chlorcalciumrohr gewogen.

Nach den Analysen ergibt sich die Formel:

$Ni_2 O_5 H_4$

	berechnet	gefunden
Ni	58,29 %	58,32 %
H	1,98 %	1,99 %
O	7,96 %	8,01 % — 7,74 %
O + H_2 O	25,87 %	25,79 %

Zur Bestimmung des über die Zusammensetzung des Nickeloxyds hinausgehenden Sauerstoffgehaltes wurde nach der gasometrischen Methode im Anhängefläschchen die Substanz durch 15 %ige Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zersetzt, der entwickelte gasförmige Sauerstoff gemessen und der Rückstand nach Zusatz von Jodkalium austitriert. Aus den beiden Werten ergibt sich dann als Summe der verfügbare Sauerstoff. Beim Eintragen der Substanz in Jodkalium-Salzsäure wurde nur wenig gasförmiger Sauerstoff frei, der zusammen mit dem aus der Jodabscheidung berechneten Quantum 8,09 % ergab.

Dieses Nickeloxyd wirkt auf organische Materien stark oxydierend, führt z. B. Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure in Aldehyd über und wird durch Cellulose reduziert, weshalb man das Präparat nicht auf Papierfiltern sammeln kann, ohne Verminderung des Sauerstoffgehaltes. Ein solcher tritt auch ein, wenn man bei der Darstellung versäumt, das Produkt alsbald von dem Nickelblech zu trennen. Übergiesst man die Krystalle mit einer reinen 2 %igen Hydroperoxydlösung, so erfolgt lebhafte, katalytische Sauerstoffentwickelung ohne bemerkenswerte Veränderung der Ersteren.

Hinsichtlich der Konstitution dieses Oxyds läge an sich die Annahme eines wasserhaltigen Nickelsesquioxydes, $Ni_2 O_3 + 2 H_2 O$, mit dreiwertigem Nickel am nächsten. Da aber J. Bellucci und E. Clavari[1]) kürzlich zeigten, dass nur ein höheres Oxyd des Nickels, nämlich $Ni O_2$, existiert und dass dreiwertiges Nickel nicht auftritt, so wird man diese Verbindung als Nickelonickelit $Ni O_2 \cdot Ni O + 2 H_2 O$ auffassen. Der Wassergehalt ist insofern charakteristisch, als er auch nach langem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd nur um ca. 3 % abnimmt.

Sein Vorhandensein lässt darauf schliessen, dass in der Schmelze vor dem Behandeln mit Wasser ein Kaliumsalz enthalten ist, bei dessen Hydrolyse Kaliumoxyd durch Wasser er-

[1]) Atti Reale Accad. [5] 14. II. 234.

setzt wird. — Die primäre Bildung eines Alkalinickelites erscheint zunächst sehr wahrscheinlich auf Grund der Arbeiten von E. Dufau, der bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens ein Baryumnickelit [1]) erhalten hat.

Schliesslich gelang mir auch der experimentelle Nachweis, indem ich die vom Nickelblech getrennte Schmelze auf wiederholt erneuerter Unterlage von porösem Ton über Kalilauge vom Kaliumperoxyd befreite. Als unter dem Mikroskope an den glänzend schwarzen Prismen keine Beimengung mehr zu erkennen war, stellte ich an dem sehr hygroskopischen Präparat das Verhältnis $Ni : K : O/_2 = 1 : 0{,}98 : 1{,}03$ fest.

Daraus folgt für das Primärprodukt die Analysenformel NiO_2K, die man im Hinblick auf die vorerwähnten Arbeiten von Bellucci und Clavari zu gunsten der Annahme von vierwertigem Nickel verdoppeln muss, zu $Ni_2O_4K_2$ oder $NiO_2 \cdot NiO \cdot K_2O$.

Somit stellt sich der Bildungsvorgang einfach dar als eine direkte Vereinigung von Kaliumperoxyd mit 2 Atomen Nickel, d. h. als ein Fall der Sauerstoffübertragung von dem autoxydablen Kalium auf das als Acceptor dienende Nickel. Demgemäss kann man bei dieser Reaktion weder das Nickel durch Nickeloxyd, noch das Kaliumperoxyd K_2O_4 durch Natriumperoxyd Na_2O_2 ersetzen. In beiden Fällen erhielt ich völlig amorfe Produkte mit viel geringerem Sauerstoffgehalt.

Lässt man das Kaliumnickelonickelit wochenlang in der feuchten Atmosphäre über Kalilauge verweilen, so sinkt das Verhältnis $Ni : K$ auf $1 : 0{,}46$ herab, und bei direkter Einwirkung von Wasser wird alles Kaliumoxyd entzogen, indem an Stelle von $1\ K_2O$ glatt 2 Wasser Moleküle treten, was ohne Zerstörung der Krystalle geschieht, weil die auswechselnden Moleküle nahe gleiche Molvolumina besitzen: $K_2O = 35$ und $2\ H_2O$ (fest) $= 39$.

Unter wesentlich anderen Bedingungen erhielt ich ein krystallisiertes Kobaltokobaltit, $CoO \cdot 2CoO_2 \cdot 2H_2O$, durch Eintragen von Kobaltoxydul in geschmolzenes Kaliumperoxyd. Nach völligem Auswaschen mit Wasser wurden die Krystalle durch mehrstündiges Digerieren mit 10%iger Schwefelsäure in der Kälte von schwarzem, amorfem Schlamm befreit und nach abermaligem Auswaschen mit Wasser im Vakuum über Phosphor-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 12, 257.

pentoxyd völlig getrocknet. Das Produkt bestand aus einheitlichen sechsseitigen, stark glänzenden Täfelchen, die hie und da rosettenartige Verwachsungen bildeten.

Zur Analyse des Kobalts wurde die Substanz in Salzsäure gelöst und unter Zusatz von Ammonoxalat elektrolysiert. Der Sauerstoff konnte durch Jodkalium-Salzsäure ohne Verlust bestimmt werden.

0,1996 g Sbstz. 0,1218 Co
0,1900 g Sbstz. 0,1156 Co
0,1437 g Sbstz. 0,0164 H_2O nach dem Glühen im Chloralciumrohr gewogen.
0,0884 g Sbstz. 0,0121 H_2O nach dem Glühen im Chloralciumrohr gewogen.
0,1383 g Sbstz. 18,9 ccm $\frac{1}{10}$ N · $Na_2S_2O_3$-Lösung
0,1412 g Sbstz. 19,0 ccm ,,

Die Analysen stimmen auf die Formel:

$$CoO \cdot 2CoO_2 \cdot 2H_2O$$

berechnet	gefunden
Co : 60,41%	61,02% — 60,84%
H : 1,36%	1,26% — 1,52%
O : 10,92%	10,93% — 10,76%

Bei 110° trat keine Gewichtsabnahme ein, während bei heller Glut 15,60% Sauerstoff + Wasser entwichen, was dem Übergang in Co_3O_4 ziemlich genau entspricht (berechnet 17,7%).

Gemäss der bedeutenden Fähigkeit des Kobalts, höhere Oxyde zu bilden, ist diese Verbindung weit beständiger als das vorher erwähnte Nickelonickelit. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte nicht an, und selbst konzentrierte Säure wirkt erst in der Hitze unter Sauerstoffentwickelung. Starke Salzsäure dagegen macht alsbald Chlor frei.

Lebenslauf.

Ich Heinrich Herbert Mathias Hiendlmaier, katholischer Konfession, bin geboren am 22. November 1878 zu Passau als Sohn des Apothekenbesitzers Mathias Hiendlmaier und seiner Frau Amalie, geb. Markl. Ich besuchte das Kgl. Wilhelmsgymnasium und trat, nach Erlangung des Einjährig-Freiwilligen Zeugnisses, in die Mohrenapotheke zu München in die Lehre. Nach Ablegung der Gehilfenprüfung konditionierte ich im väterlichen Geschäfte drei Jahre lang und bezog dann für drei Semester die Universität München. Nachdem ich das Staatsexamen mit Note I bestanden, studierte ich in der anorganischen Abteilung des chemischen Laboratoriums des Generalkonservatoriums der wissenschaftlichen Sammlungen des Staates Chemie, legte hierauf das Verbandsexamen ab und bestand die Prüfung behufs Erteilung eines Themas für die Doktordissertation mit der Note sehr gut. Seit dieser Zeit bin ich mit der vorliegenden Arbeit im genannten Institut beschäftigt gewesen.